

博士論文

溶鋼注入プロセスにおける
鋼のガス吸収挙動

岡山 敦

1.	序論	1
1.1.	本研究の背景および目的	1
1.2.	精錬中の窒素濃度挙動	3
1.2.1.	溶鉄中への窒素溶解反応	3
1.2.2.	平衡窒素濃度に及ぼす成分元素の影響	4
1.2.3.	精錬中の N 挙動	5
1.2.4.	転炉精錬末期の N 挙動	7
1.2.5.	転炉出鋼前後の窒素挙動	8
1.2.6.	小括	8
1.3.	溶鉄中の吸窒および脱窒反応	9
1.3.1.	反応速度式	9
1.3.2.	液側物質移動速度	10
1.3.3.	化学反応速度	13
1.3.3.1.	化学反応速度に及ぼす界面活性元素の影響	13
1.3.3.2.	化学反応速度に及ぼす合金元素の影響	14
1.3.4.	気相側物質移動速度	16
1.3.5.	小括	17
1.4.	出鋼中の窒素挙動解析モデル	18
1.4.1.	小括	19
1.5.	注入現象に係る数値解析	20
1.5.1.	小括	21
1.6.	本章のまとめ	22
1.7.	参考文献	23

2. 水模型を使った注入現象およびガス吸収挙動解析	25
2.1. 緒言	25
2.2. 注入時のガス吸収挙動	28
2.2.1. 実験方法	28
2.2.1.1. 転炉出鋼模擬水モデル	28
2.2.1.2. 実験手順	29
2.2.1.3. 実験条件	29
2.2.2. 実験結果	30
2.2.2.1. 上容器内水面高さの経時変化および DO 挙動	30
2.2.2.2. 大気遮断条件での DO 挙動	31
2.2.2.3. 希釈挙動	32
2.2.2.4. 注入中のガス吸収挙動	32
2.2.2.5. 初期注入高さおよびノズル径の影響	33
2.2.3. 考察	34
2.2.3.1. ガス吸収量の経時変化	34
2.2.3.2. 希釈を考慮したガス吸収速度式	35
2.2.3.3. 注入に伴う気泡到達深さ	38
2.2.3.4. 気泡到達深さをを用いた注入中の吸ガス挙動の定式化	40
2.2.4. 小括	42
2.3. 注入時のガス吸収挙動に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響	43
2.3.1. 実験方法	43
2.3.1.1. 転炉出鋼模擬水モデル	43
2.3.1.2. 実験手順	45
2.3.1.3. ガス吸収速度式	45
2.3.2. 実験結果	46
2.3.2.1. ガス中酸素濃度の影響	46
2.3.2.2. アルゴンガス吹込み条件	47
2.3.3. 考察	49
2.3.3.1. アルゴンガス吹込み時の容器内ガス流れ	49
2.3.3.2. ガス中酸素濃度推定モデル	53
2.3.3.3. 容器内酸素濃度の経時変化	54
2.3.4. 小括	56

2.4.	注入に伴う滝壺形成とガス吸収挙動解析.....	58
2.4.1.	実験方法.....	58
2.4.1.1.	滝壺部での気泡巻き込み調査あ.....	58
2.4.1.2.	滝壺部のガス体積調査実験.....	58
2.4.1.3.	CFD.....	59
2.4.2.	実験結果.....	61
2.4.2.1.	ガス吸収挙動.....	61
2.4.2.2.	滝壺部のガス体積.....	62
2.4.2.3.	滝壺観察結果および CFD 結果.....	63
2.4.2.4.	滝壺部のガス体積の実測値と計算値の比較.....	64
2.4.3.	考察.....	64
2.4.3.1.	滝壺部の気泡表面積.....	64
2.4.3.2.	攪拌動力密度による整理.....	65
2.4.3.3.	滝壺内のガス吸収サイト.....	67
2.4.3.4.	溶鋼系への展開.....	69
2.4.4.	小括.....	72
2.5.	結言.....	73
2.6.	参考文献.....	74

3. 溶鋼への窒素ガス吹込み時の窒素吸収挙動解析	75
3.1. 緒言	75
3.2. 実験および解析方法.....	76
3.2.1. 溶鋼実験	76
3.2.2. CFD	77
3.3. 実験結果.....	80
3.3.1. 溶鋼中窒素濃度の経時変化	80
3.3.2. ガス吹込み中の湯面	80
3.3.3. 気泡生成時間	80
3.4. 考察	82
3.4.1. 見掛けの吸窒速度定数の比較.....	82
3.4.2. 気液界面積	83
3.4.3. 全物質移動係数と攪拌動力密度の関係.....	85
3.4.4. 気泡および自由表面の面積	86
3.4.5. 気泡および自由表面での吸窒反応の物質移動係数.....	87
3.4.6. 既往研究との比較.....	89
3.5. 結言	92
3.6. 参考文献.....	93

4. 溶鋼注入時の鋼の窒素吸収挙動解析	94
4.1. 緒言	94
4.2. 実験および解析方法.....	95
4.2.1. 溶鋼実験	95
4.2.2. CFD	97
4.3. 実験結果.....	99
4.3.1. 溶鋼中窒素濃度の経時変化	99
4.3.2. 気泡および自由表面積の経時変化	100
4.3.3. 取鍋内のガス濃度	104
4.4. 考察.....	105
4.4.1. 出鋼中の窒素濃度挙動	105
4.4.2. 出鋼時の吸窒挙動に対する気泡および自由表面の寄与割合	109
4.4.3. 吸窒過程の物質移動、反応抵抗.....	111
4.4.4. 溶解炉内の窒素濃度の影響.....	114
4.4.5. 注入に伴うガス吸収時の液側物質移動係数.....	115
4.4.6. 注入に伴うガス吸収時の反応界面積、化学反応速度定数	117
4.4.7. 窒素吸収量の経時変化	119
4.4.8. 出鋼高さの影響	120
4.4.9. 100 ton 転炉出鋼時の吸窒挙動の推定	122
4.4.10. 吸窒挙動に及ぼす滝壺部の窒素濃度の影響	123
4.4.11. 吸窒挙動に及ぼす脱酸剤添加タイミングの影響	124
4.5. 結言	125
4.6. 参考文献.....	126

5. 結論.....	127
5.1. 本論文の要約.....	127
5.1.1. 第1章ー序論.....	127
5.1.2. 第2章ー注入流のガス吸収挙動に関する水模型実験.....	127
注入時のガス吸収挙動.....	127
注入時のガス吸収挙動に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響.....	127
注入に伴う滝壺形成とガス吸収挙動解析.....	128
5.1.3. 第3章ー溶鋼への窒素ガス吹込み時の窒素吸収挙動解析.....	128
5.1.4. 第4章ー溶鋼注入時の鋼の窒素吸収挙動解析.....	128
5.2. 本研究の工学的意義と課題.....	129
5.2. 低窒素鋼溶製に係る製鋼プロセスの将来展望.....	130
5.3. 本研究に関する研究業績.....	132
謝辞.....	133

1. 序論

1.1. 本研究の背景および目的

大量生産鋼として製造される鋼は、高炉から供給される溶銑が溶銑予備処理、転炉精錬により脱珪、脱リン、脱炭されて溶鋼となり、二次精錬により溶鋼成分、温度が調整され、連続 casting プロセスを経て铸片まで加工される。製鋼プロセス以降では、鋼材表面のみを浸炭もしくは窒化させるといった技術はあるが、鋼の成分のほとんどは溶鋼段階で調整され、基本的には铸片以降で不純物元素を取り除くことは困難である。不純物元素としては、C、S、P、O、N、H の 6 種類を指すことが多く、製鋼プロセスではこれら 6 種類の元素を徹底的に低減する手法が検討されている。

上記した 6 種類の元素の中で、N(窒素)は侵入型元素で粒界に偏析しやすく、一般には鋼の靱性を低下させる元素である。材料側からのニーズとして、非時効性薄板、大入熱用厚板、深絞り用鋼、IF 鋼といった鋼種からの要請を受け、1980 年代以降は精錬後の窒素濃度が 10 ppm 近くまで低減してきた^{1,2,3)}。

例えば、冷延鋼板の深絞り性は幅方向の対数歪 ε_w と板厚の対数歪み ε_t の比である r 値が大きいかほど良好であるが、Fig. 1. 1 に示すように取鍋での窒素濃度が低いほど r 値が大きく、深絞り性が良いことが分かる⁴⁾。また、冷間鍛造が行われる棒鋼においては、静的、動的歪時効が冷鍛性を悪化させるが、Fig. 1. 2 に示すように固溶窒素濃度が低いほど割れ率が低減することが報告されている⁵⁾。

低窒素鋼を溶製することを考えた場合、溶銑段階から铸片に至るまでに脱窒反応が期待できるのは転炉および RH に代表される減圧精錬プロセスである。しかしながら減圧精錬においては脱窒反応とともに、大気のリークに伴う吸窒反応が同時に生じていることから、低窒素化を目指す場合、各プロセスにおける吸窒反応抑制の重要性は言うまでもない。その中でも、転炉から取鍋への出鋼は、出鋼流と空気が直接接触するプロセスであり、出鋼時間はおよそ 5 分程度にも関わらず吸窒量が大きいプロセスである。しかしながら、出鋼プロセスは高温の溶鋼が飛散する可能性がある転炉裏の狭い場所で行われていることもあり、サンプル採取も難しく、出鋼中の吸窒挙動を取り扱った研究は数例しか無い。

本研究は、出鋼時に生じる注入現象に焦点を当てたものであり、水モデル、溶鋼実験、数値計算を組み合わせたアプローチにより、注入時のガス吸収挙動を物理モデルとして記述することで、出鋼中の窒素挙動に及ぼす種々の支配因子の影響を明らかにするとともに、低窒素鋼溶製に対する指針を示すことを目的としたものである。以下、出鋼を含む精錬中の窒素濃度挙動、溶銑中の脱窒および吸窒反応、注入時の吸窒挙動、注入現象に係る数値計算に関して、既往研究をレビューするとともに、課題を抽出した。

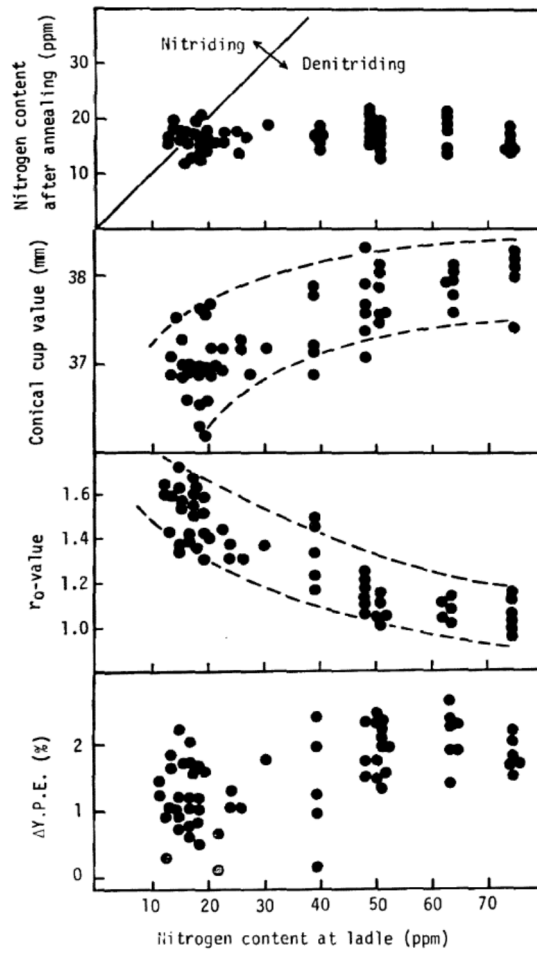


Fig. 1. 1. Effects of nitrogen content at ladle on nitrogen content, drawabilities and strain aging property of cold rolled and annealed sheet steel.⁴⁾

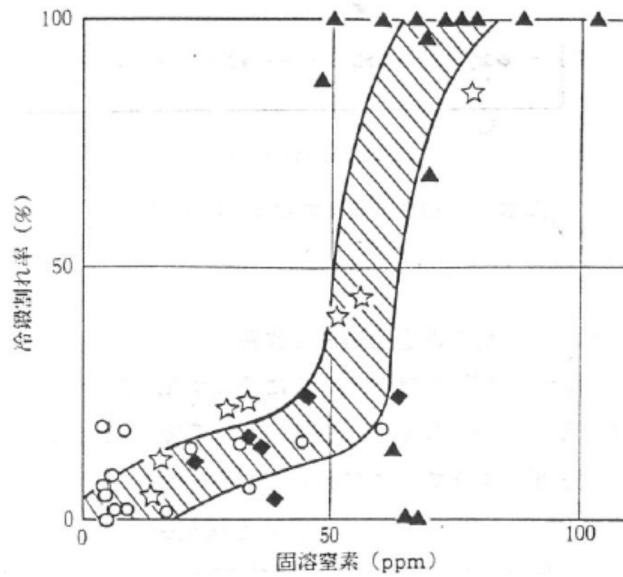


Fig. 1. 2. Effect of free N on cracking ratio during cold forging.⁵⁾

1.2. 精錬中の窒素濃度挙動

1.2.1. 溶鉄中への窒素溶解反応

溶鋼中の窒素ガスの溶解度は(1-1)式、(1-2)式に示す Sieverts の法則⁶⁾に従うことが知られており、窒素ガス分圧の平方根に比例する。

$$\frac{1}{2}N_2 = \underline{N} \quad (1-1)$$

$$K_N = \frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (1-2)$$

ここで、 K_N は平衡定数、 a_N は溶鋼中窒素の活量、 P_{N_2} は窒素ガス分圧である。 K_N として(1-3)式に示す学振推奨値⁷⁾を用い、活量係数 $f_N=1$ 、溶鋼温度 T を 1550、1600、1650 °Cに設定した場合の平衡窒素濃度を Fig. 1. 3 に示す。転炉では脱炭反応によって生成した窒素分圧が低いCO気泡中に溶鋼中の窒素ガスが放出され、CO気泡の発生量も大きいことから、脱窒反応が進む。また、転炉出鋼後にRH、REDA、VAD、V-KIPといった減圧精錬を通る場合、減圧時の圧力を 1 torr(=133 Pa)と仮定し、 $P_{N_2}=133$ Pa とした場合の平衡窒素濃度は 16 ppm と計算されることから、減圧処理した場合も脱窒反応が期待できる。一方で、出鋼時や溶鋼が大気と接する状況の P_{N_2} を 0.8 atm(=81040 Pa)とした場合、平衡窒素濃度は 409 ppm と計算される。このため、後述するように汎用鋼の精錬中の窒素濃度が 20~50 ppm で推移することを考えると、転炉での吹錬もしくは減圧処理以外の工程では吸窒反応が生じることが分かる。

$$\log K_N = -\frac{518}{T} - 1.063 \quad (1-3)$$

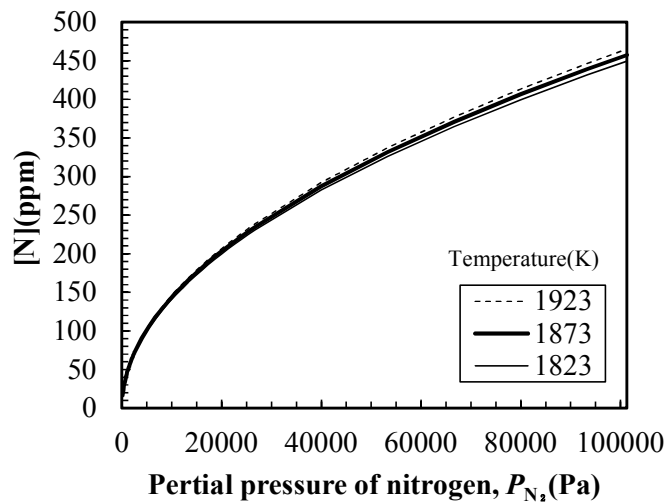


Fig. 1. 3. Relation between partial pressure of nitrogen, P_{N_2} and [N].

1.2.2. 平衡窒素濃度に及ぼす成分元素の影響

(1-2)式に示した平衡式を窒素濃度と活量係数 f_N の形に変換して窒素濃度で整理すると(1-4)式のように表される。窒素分圧 P_{N_2} が同じ条件であっても f_N が大きいほど、窒素濃度は低くできることが分かる。溶鉄中窒素、溶解度に及ぼす合金元素の影響⁸⁾が Fig. 1. 4 のように報告されており、熱力学的には高炭素条件ほど平衡窒素濃度は低いことが分かる。 f_N は(1-5)式および Table 1. 1 に示した相互作用助係数から算出できるが、吹錬後の溶鋼は C および O が含まれている以外は純鉄に近い組成であるため、 f_N は 1 に近い値となる。

$$[\%N] = \frac{P_{N_2}^{1/2}}{f_N} \cdot K_N \quad (1-4)$$

$$\log f_2 = e_2^2[\%2] + e_2^3[\%3] + e_2^4[\%4] + \dots + e_2^c[\%c] \quad (1-5)$$

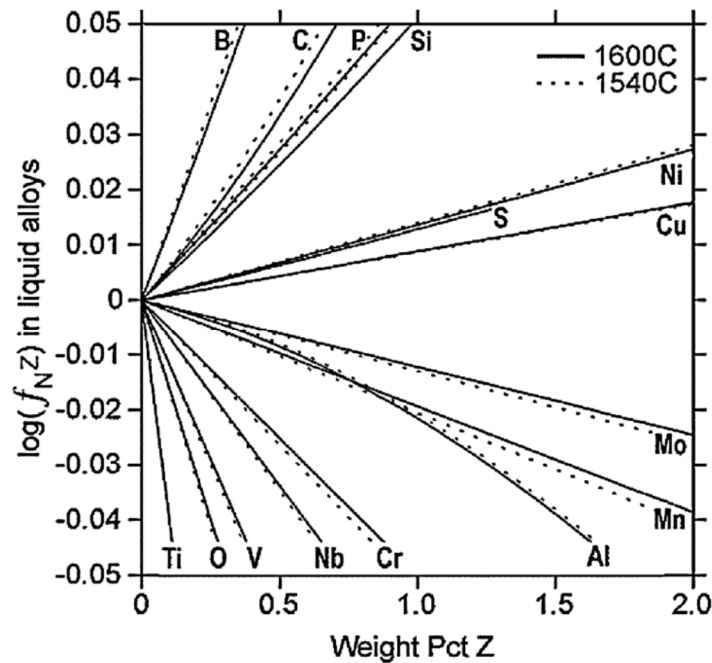


Fig. 1. 4 Calculated activity coefficient of nitrogen in liquid Fe-N-Z alloys at 1540 °C and 1600 °C.⁸⁾

Table 1. 1 Interaction parameters of nitrogen in iron alloys.⁹⁾

$i \setminus j$	C	Si	Mn	P	S	O	Al	B	Co	
N	0.13	0.048	-0.02	0.059	0.007	-0.12	0.010	$1000/T+0.437$	0.012	
$i \setminus j$	Cr		Cu	Mo		N	Nb		Ni	Sb
N	$-148/T+0.033$		0.009	$-33.2/T+0.0064$		0	$-280/T+0.0816$		0.007	0.0088
$i \setminus j$	Se	Sn	Ta		Te	Ti		V		Zr
N	0.006	0.007	$-524/T+0.231$		0.07	$-5700/T+2.45$		$-1420/T+0.635$		-0.63

T : Temperature(K)

1.2.3. 精錬中の窒素挙動

製鋼プロセスにおいて最も脱窒素が進行する設備は転炉であり、溶銑予備処理後の数 10 ppm の窒素が転炉吹錬後には 10 ppm 前後まで低下する。転炉では Fig. 1. 5 に示すように脱炭反応とともに脱窒反応が進行しており、吹錬により発生した大量の CO 気泡中に窒素ガスが気体として放出され、炉外に排出されるためと理解される¹⁰。また、平衡論的にも C 濃度が高いほど窒素の活量係数 f_N は大きく、平衡 N 濃度も小さいことから脱窒には有利である。その後、吹錬末期に脱炭反応の停滞に伴って CO ガス発生速度が低下し、炉口から大気が侵入してくると、溶鋼中窒素濃度と平衡窒素濃度の関係が逆転し、吸窒反応が生じることになる。

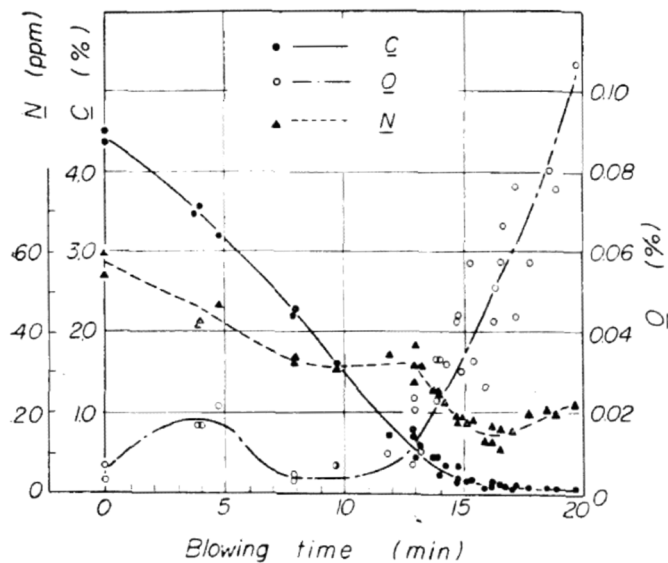


Fig. 1. 5. Behavior of C, O and N.¹⁰⁾

転炉以降の窒素濃度挙動は Fig. 1. 6、Fig. 1. 7 のように報告されており、転炉吹錬によって 10 ppm 前後まで低減した窒素はその後のプロセスで徐々に増加していることが分かる^{11,12}。精錬中の溶鋼は基本的に取鍋内に保持され、溶鋼上面はスラグや保温材に覆われることから、基本的には大気からの吸窒素は生じない。しかしながら、転炉からの出鋼、取鍋への副原料添加、RH の浸漬管やランスの浸漬、取鍋からタンディッシュへの溶鋼注入といった処理においては、溶鋼と大気が接触する場合があります、この接触を完全に排除することは困難である。特に、転炉からの出鋼は高温の溶鋼を 5 分程度の短時間で取鍋に注入するプロセスであるが、吸窒量も大きい。出鋼時の吸窒量を低減することで、減圧処理を経ないプロセスでは最終製品の低窒素化に繋がることに加え、減圧処理を経るプロセスであっても処理時間の短縮や減圧に要するコスト削減にも繋がる。このため、出鋼時の吸窒挙動を明らかにすることは、工業的にも大きな意義がある。

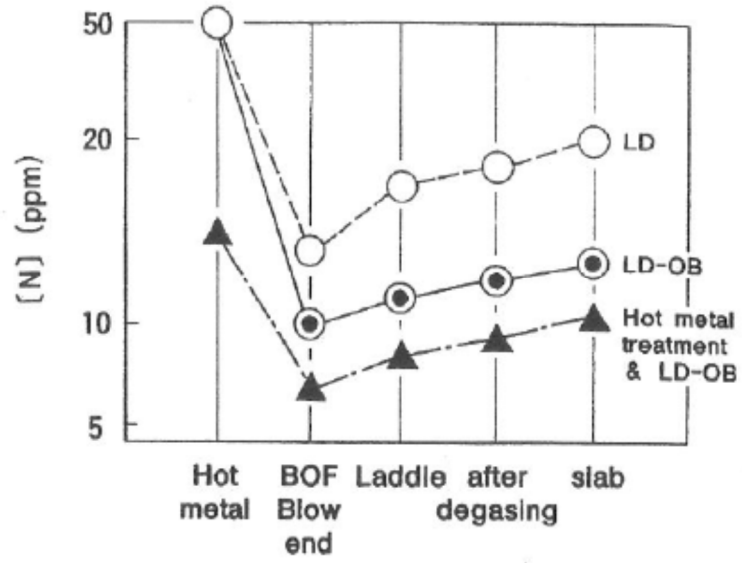


Fig. 1. 6. Behavior of nitrogen content at steelmaking process.¹¹⁾

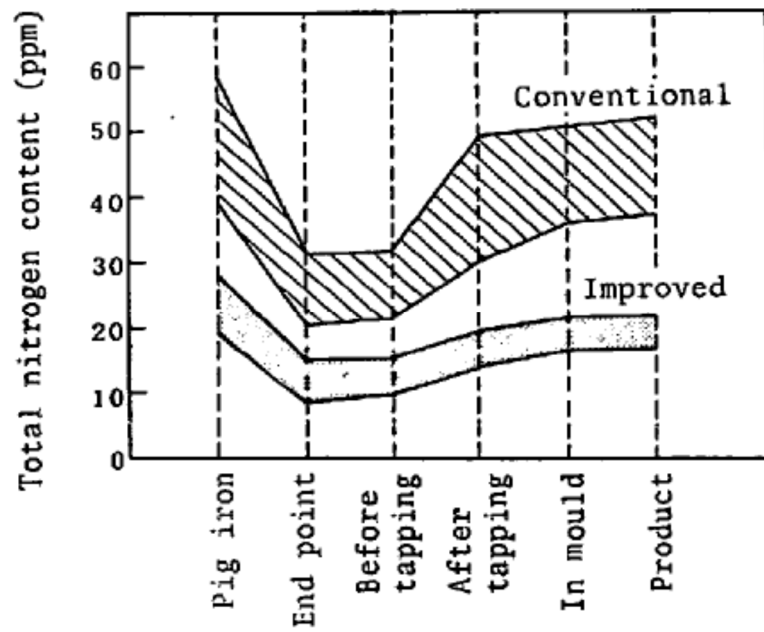


Fig. 1. 7. Behavior of nitrogen content in production of high carbon steel.¹²⁾

1.2.4. 転炉精錬末期の窒素挙動

転炉精錬末期の窒素濃度は、Fig. 1.8 に示すように脱炭吹錬後の炭素濃度に影響を受けることが報告されている¹²⁾。通常の LD 転炉において、吹き止め窒素濃度は吹き止め炭素濃度に依存し、中炭素から高炭素鋼では吹き止め窒素濃度が上昇する傾向がある。一方、底吹きもしくは上底吹き転炉においては、吹き止め炭素濃度の影響が小さいと報告されている。このことから、攪拌が強い条件では吹き止め炭素濃度に関わらず、吹錬終了後の溶鋼中窒素濃度は 10 ppm 程度まで下げることが可能である。

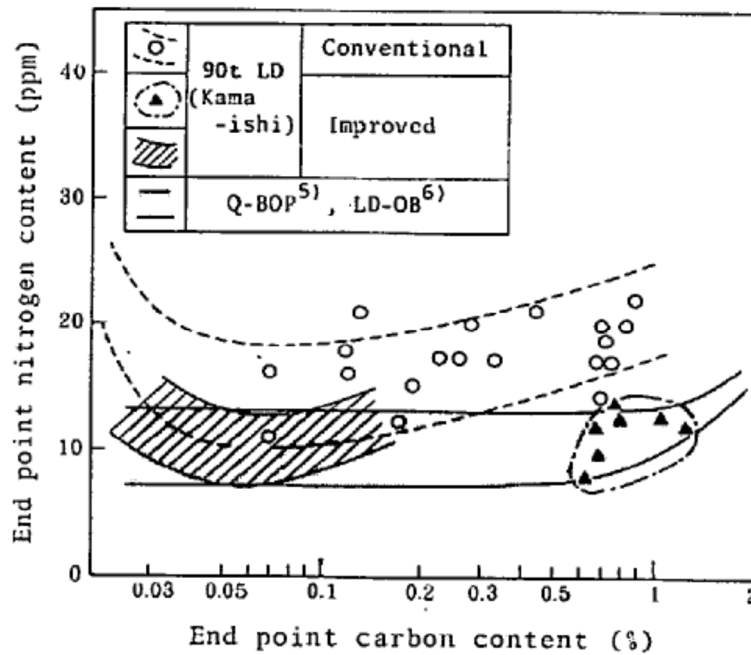


Fig. 1.8 . Influence of end point carbon content on end point nitrogen content.¹²⁾

1.2.5. 転炉出鋼前後の窒素挙動

転炉から出鋼する前後の吸窒量は Fig. 1. 9 に示すように未脱酸鋼の場合、5~25 ppm 前後、脱酸鋼で 10~25 ppm であり、炭素濃度の影響を受けることが報告されている¹²⁾。熱力学的には高炭条件のほうが平衡窒素濃度は低くなるが、低炭条件ほど窒素濃度が低い理由は、低炭条件ほど吹錬時間が長く、脱窒反応が進むためと考えられる。また、出鋼前後の吸窒量が、未脱酸条件ほど少なく、Al もしくは Si で脱酸した方が大きくなるのは、後述するように界面活性元素である溶鋼中酸素が吸窒反応を律速するためと理解できる。溶鋼成分が吸窒速度に及ぼす影響は 1.3.3. で述べる。

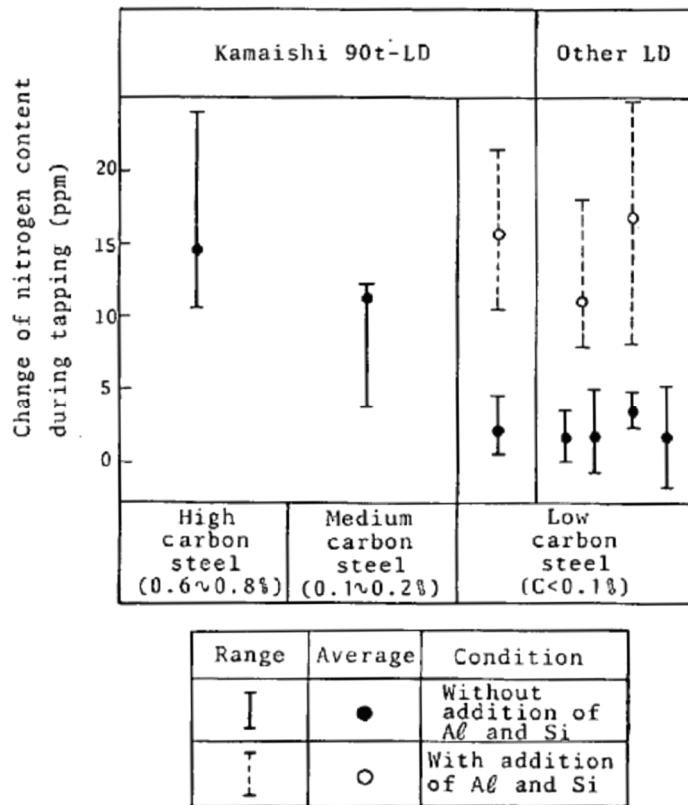


Fig. 1. 9. Influence of carbon content and deoxidation on change of nitrogen content during tapping.¹²⁾

1.2.6. 小括

- (1) 転炉精錬にて溶鋼中窒素濃度は 10ppm 程度まで低減される。
- (2) 出鋼後は減圧精錬を除き、空気と平衡する 400 ppm 程度に向けて吸窒が生じる。
- (3) 転炉精錬後のプロセスでは出鋼時の吸窒量が多い。
- (4) 出鋼時の吸窒量は強脱酸条件ほど多く、吸窒量は 10~20 ppm 程度に達する。

1.3. 溶鉄中の吸窒および脱窒反応

1.3.1. 反応速度式

溶鉄の吸窒および脱窒反応に関する研究は既に 1930 年代から報告¹³⁾されており、多くは 1970 年から 1990 年台にかけて報告されている。調査方法としては、容器に保持した溶鉄もしくはレビテーション溶解した溶鉄の雰囲気調整する方法が多く、底吹き、上吹きの影響、O や S といった界面活性元素の影響、温度の影響が明らかにされてきた。

溶鉄の吸窒反応および脱窒反応は、(a)バルクガス相からガスメタル界面への拡散もしくは対流による窒素ガスの輸送、(b)ガスメタル界面における反応(窒素ガスの吸収もしくは放出)、(c)ガスメタル界面からバルク液相への窒素原子の輸送、に分けて説明されることが報告されている¹⁴⁾。Ban-ya らは脱窒反応について、(a)メタル相中における窒素原子の移動、(b)ガスメタル界面溶鉄側境界層における窒素原子の移動、(c)ガスメタル界面における窒素分子生成(界面化学反応)、(d)ガスメタル界面ガス側境膜における窒素分子の移動、(e)ガス相(キャリアーガス)中における窒素分子の移動、の 5 つの素過程に分けて考えることができると報告している¹⁵⁾。これらの考えを基にして、溶鉄の吸窒および脱窒反応^{16,17,18)}、Fe-Mn、Fe-Cu 合金の脱窒反応¹⁹⁾、窒素ガス吹込み時の溶鉄の吸窒反応²⁰⁾、Ar 吹付け時の溶鉄の脱窒反応^{21,22,23)}、Ar 吹込み時の溶鉄の脱窒反応²⁴⁾、溶鉄、Fe-Cr 合金からの脱窒反応²⁵⁾、減圧下の脱窒反応²⁶⁾、加圧雰囲気での高 Cr 鋼の脱窒および吸窒反応²⁷⁾といった数多くの吸窒、脱窒速度に関する研究が報告されてきた。

液側物質移動、ガス-メタル界面における化学反応、気側物質移動を考慮すると窒素のモル流束は(1-6)式から(1-8)式で表され、窒素濃度変化速度は(1-9)式で表される。ここで、 N_M : 液相中窒素の物質移動モル流束(mol/(s・m²))、 N_R : 窒素の化学反応モル流束(mol/(s・m²))、 N_G : 気相中窒素の物質移動モル流束(mol/(s・m²))、 A : 反応界面積(m²)、 n_{N_2} : 窒素のモル数、 t : 時間(s)、 k_m : 液相中窒素の物質移動係数(m/s)、 k_r : 窒素の脱離反応の速度定数(m/(%・s))、 k_f : 窒素の溶解反応の速度定数(mol/(m²・s・atm))、 k_g : 気相中窒素の物質移動係数(m/s)、 ρ_L : 溶鉄の密度(kg/m³)、 M_{N_2} : 窒素の分子量(kg/mol)、[%N] : 溶鉄中窒素濃度(mass%)、[%N]_i : 界面での窒素濃度(mass%)、 K_N : 1/2N₂=N 反応の平衡定数、 $P_{N_2,i}$: 界面における窒素分圧(atm)、 R : 気体定数(J/(mol・K))、 T : 絶対温度(K)、 P : 雰囲気圧力(atm)、 P_{N_2} : 窒素分圧(atm)、 $P_{N_2,i}$: 界面での窒素分圧(atm)、 W_M : 溶鉄重量(kg)である。なお、 $k_f = K_N^2 \cdot k_r$ である。

[液側物質移動]

$$N_M = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_m \frac{\rho_L}{100 \cdot M_{N_2}} ([\%N] - [\%N]_i) \quad (1-6)$$

[ガス-メタル界面における化学反応]

$$N_R = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_r \frac{\rho_L}{100 \cdot M_{N_2}} ([\%N]_i^2 - K_N^2 P_{N_2,i}) \quad (1-7)$$

$$= \frac{\rho_L}{100 \cdot M_{N_2}} (k_r [\%N]_i^2 - k_f P_{N_2,i}) \quad (1-7)'$$

[ガス側物質移動]

$$N_G = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_g \frac{P}{RT} \ln \left(\frac{P - P_{N_2}}{P - P_{N_2,i}} \right) \quad (1-8)$$

[窒素濃度変化速度]

$$\frac{d[\%N]}{dt} = A \cdot N (100 \cdot M_{N_2}) / W_M \quad (1-9)$$

ここで、(1-8)式には全圧 P が含まれているが、 $P_{N_2,i} \ll P$ かつ $P_N \ll P$ が成り立つ条件では(1-8)式を(1-10)式として表すことができる。すなわち、雰囲気もしくは吹込むガスがArといった条件では(1-10)式が成り立つと考えられ、この場合は(1-6)、(1-7)、(1-10)式を連立させて解析的に解くことができる。一方、Arと N_2 の混合ガスになる条件では(1-8)式を用いなければならず、この場合は(1-6)から(1-8)式を満たす解を数値解析的に解くことになる。出鋼時を考えた場合、雰囲気制御しない場合は空気中の約8割が窒素であり、雰囲気制御した場合であっても完全に空気混入を防ぐのは困難と考えられるため、(1-8)式を用いた検討が必要である。

$$N_G = \frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = \frac{k_g}{RT} (P_{N_2,i} - P_{N_2}) \quad (1-10)$$

1.3.2. 液側物質移動速度

吸窒もしくは脱窒反応に関わる液側物質移動速度に関しては、溶鉄へのガス吹込み実験により調査された報告が多い。溶鉄へのガス吹込み実験においては、吹き込んだガスによる気泡と溶鉄間での反応と、自由表面での反応の両者を考慮する必要がある。

ガス吹込み実験での気泡と溶鉄間の反応における液側物質移動係数 k_m に関しては、浸透説に従い、(1-11)式で見積もる手法が報告されている²⁰⁾。この手法では気泡径 d_B と気泡上昇速度 v_B から気泡表面積 A と物質移動係数 k_m が同時に算出できるため、簡便に使える特徴がある。一方で、 k_m が d_B や v_B の関数であるため、 d_B や v_B が実態と異なる状況では k_m の推定精度が低下してしまう。特に、注入流周囲の気体が注入流に随伴されて溶鉄内に運ばれて気泡が生成する場合、 d_B や v_B はガス吹込み実験とは異なることが予想されるため、同じ手法が適用できるかどうか検討が必要である。

$$k_m = 2\sqrt{D_N \cdot v_B / (\pi \cdot d_B)} \quad (1-11)$$

ここで、 k_m ：液側物質移動係数(m/s)、 D_N ：溶鉄中の窒素の拡散係数(m²/s)、 v_B ：気泡上昇速度(= $\sqrt{0.5 \cdot d_B \cdot g}$)(m/s)、 d_B ：気泡径(m)、 g ：重力加速度(m/s²)である。

また、溶鉄内の気泡分散挙動を直接観察することは困難であるため、Fig. 1. 10 に示したように気泡表面積 A と液側物質移動係数 k_m を纏めた容量係数 Ak_m とガス流量 Q との関係が調査され、 Ak_m を浴深 H で除した Ak_m/H が Q の0.65乗に比例すると報告されている¹⁷⁾。この報告ではガス流量 Q と装置形状から Ak_m を見積もることが出来るので工業的に大変有用であるが、学術的には A と k_m それぞれが Q とどのような関係にあるか、更なる検討が必要と考えられる。

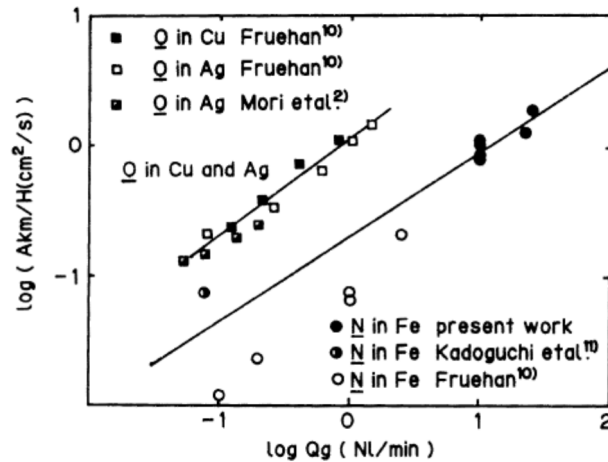


Fig. 1. 10. Comparison of Ak_m/H among the Kawakami's results and published data.¹⁷⁾

一方、自由表面でのガスと溶鉄間反応における物質移動係数 k_m に関しては、それぞれの実験装置での液側物質移動係数 k_m として0.0005~0.0063 m/s¹⁹⁾、0.0005~0.0010 m/s²⁶⁾、0.0009 m/s^{27,28)}といった値が報告されているが、これらを横断的にまとめた報告は無い。これは、多くの実験系において、後述する化学反応もしくはガス側の物質移動が律速する条件で吸窒もしくは脱窒速度が調査されているためと考えられる。

底吹きガス攪拌時のスラグメタル反応に伴う液側物質移動係数 k_m に関してはFig. 1. 11 および Fig. 1. 12 に示す関係が報告されており、(1-12)式および(1-13)式に示すように装置形状と攪拌動力密度 ϵ_B によって記述されている^{29,30)}。なお、攪拌動力密度 ϵ_B は(1-14)式で算出できる。スラグメタル反応における k_m をガスメタル反応における k_m と同じとして取り扱うのは難しいと考えられるが、ガスメタル反応における k_m もスラグメタル反応における k_m と同様に、浴内の攪拌の影響が大きいことが示唆される。

$$k_m = \left\{ 1.98 + 0.5 \cdot \log \left(\epsilon_B \cdot \frac{H^2}{D} \right) - \left(\frac{125000}{R \cdot T_L} \right) / 2.3 \right\} \cdot 0.01 \quad (1-12)^{29)}$$

$$k_m = 0.00027534 \cdot \exp \left\{ 0.7124 \cdot \log \left(\epsilon_B \cdot \frac{D^2}{H} \right) \right\} \quad (1-13)^{30)}$$

$$\dot{\varepsilon}_B = \frac{6.18 \cdot Q_g \cdot T_L}{W} \left\{ \ln \left(1 + \frac{h_0}{1.46 \cdot 10^{-5} \cdot P_a} \right) + 0.06 \cdot \left(1 - \frac{T_n}{T_L} \right) \right\} \quad (1-14)^{30)}$$

ここで、 k_m : 液側物質移動係数(m/s)、 $\dot{\varepsilon}_B$: 攪拌動力密度(W/ton)、 H : 鋼浴深さ(m)、 D : 鋼浴直径(m)、 R : 気体定数(=8.31 J/(K · mol))、 Q_g : ガス流量(Nm³/s)、 T_L 、 T_n : 溶鉄、ガス温度(K)、 W : 溶鉄重量(ton)、 h_0 : 吹込み位置の浴深(m)、 P_a : 雰囲気圧力(Pa)である。

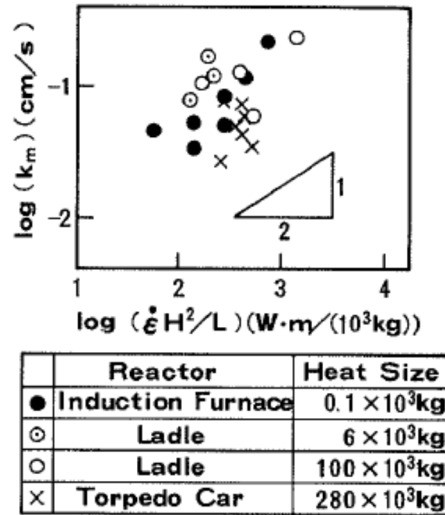


Fig. 1. 11. Influence of stirring energy and furnace scale on mass transfer coefficient of metal phase.²⁹⁾

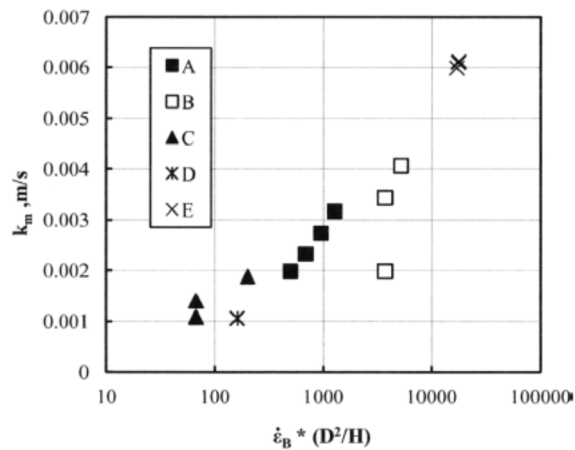


Fig. 1. 12. Relation between mass transfer coefficient in metal phase and stirring energy considering the size of the equipment.³⁰⁾

1.3.3. 化学反応速度

1.3.3.1. 化学反応速度に及ぼす界面活性元素の影響

脱窒および吸窒速度に及ぼす O や S 等の界面活性元素の影響が数多くの研究者から報告されてきた。Ban-ya らによると、O、S とともに N 自身も溶鉄中で界面に正吸着され、Table 1.2 に示す素過程に分けられると報告されている¹⁵⁾。すなわち溶鉄中に N と同じ界面活性元素である O および S が含まれている場合、溶鉄表面の限られた吸着席を O、S、N で使うことになるため、O、S 濃度が高いと脱窒および吸窒速度が低下すると理解できる。

Table 1.2 Elementary step of absorption and desorption reaction of nitrogen.¹⁵⁾

a)	界面における窒素の吸着 $\text{N} + \square = \text{N}$	(吸着過程)
b)	吸着窒素の界面における移動	(界面拡散過程)
c)	吸着窒素の化学反応 $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \square$	(界面化学反応)
d)	吸着窒素分子の界面における移動	(界面拡散過程)
e)	吸着窒素分子の界面よりの脱離 $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{gas}) + \square$	(脱着過程)

□：界面における空いている吸着席、 N ：界面に吸着されている窒素

上述した機構に基づき、(1-15)式から(1-18)式に示すような化学反応速度定数 k_r に関する推定式が報告されている。ここで、 f_N はNの活量係数(-)である。各推定式の比較を Fig. 1.13 に示す。引用されることが多い Harashima らの推定式³¹⁾を基に考えると、S 濃度が 10 ppm、O 濃度が 5 ppm、N 濃度が 40 ppm 以下の領域では k_r が概ね飽和しており、S および O が低い領域では気側および/または液側物質移動の混合律速となることが分かる。一方で、S、O、N 濃度が上記した値を超えて含有される場合は k_r が急激に低下することから、脱窒および吸窒反応が化学反応律速になる可能性が高いことに注意が必要である。通常、転炉から出鋼される溶鋼には O が 500 ppm 程度含まれていることから、未脱酸で出鋼した場合の吸窒速度は化学反応で律速される。一方、後工程での溶鋼清浄化や脱硫強化を狙って出鋼時に Al を添加して脱酸した場合、吸窒速度は物質移動で律速されることが予想される。

$$k_r = 0.00974 \cdot f_N^2 \left(\frac{1}{1 + 28.4[\%O] + 5.35[\%S]} \right)^2 \quad (1-15)^{15)}$$

$$k_r = 0.0315 \cdot f_N^2 \left(\frac{1}{1 + 300[\%O] + 130[\%S]} \right) \quad (1-16)^{25)}$$

$$k_r = 0.15 \cdot f_N^2 \left(\frac{1}{1 + 161[\%O] + 63.4[\%S]} \right)^2 \quad (1-17)^{31)}$$

$$k_r = 0.159 \cdot f_N^2 \left(\frac{1}{1 + 173a_O + 52a_S + 17a_N} \right)^2 \quad (1-18)^{28)}$$

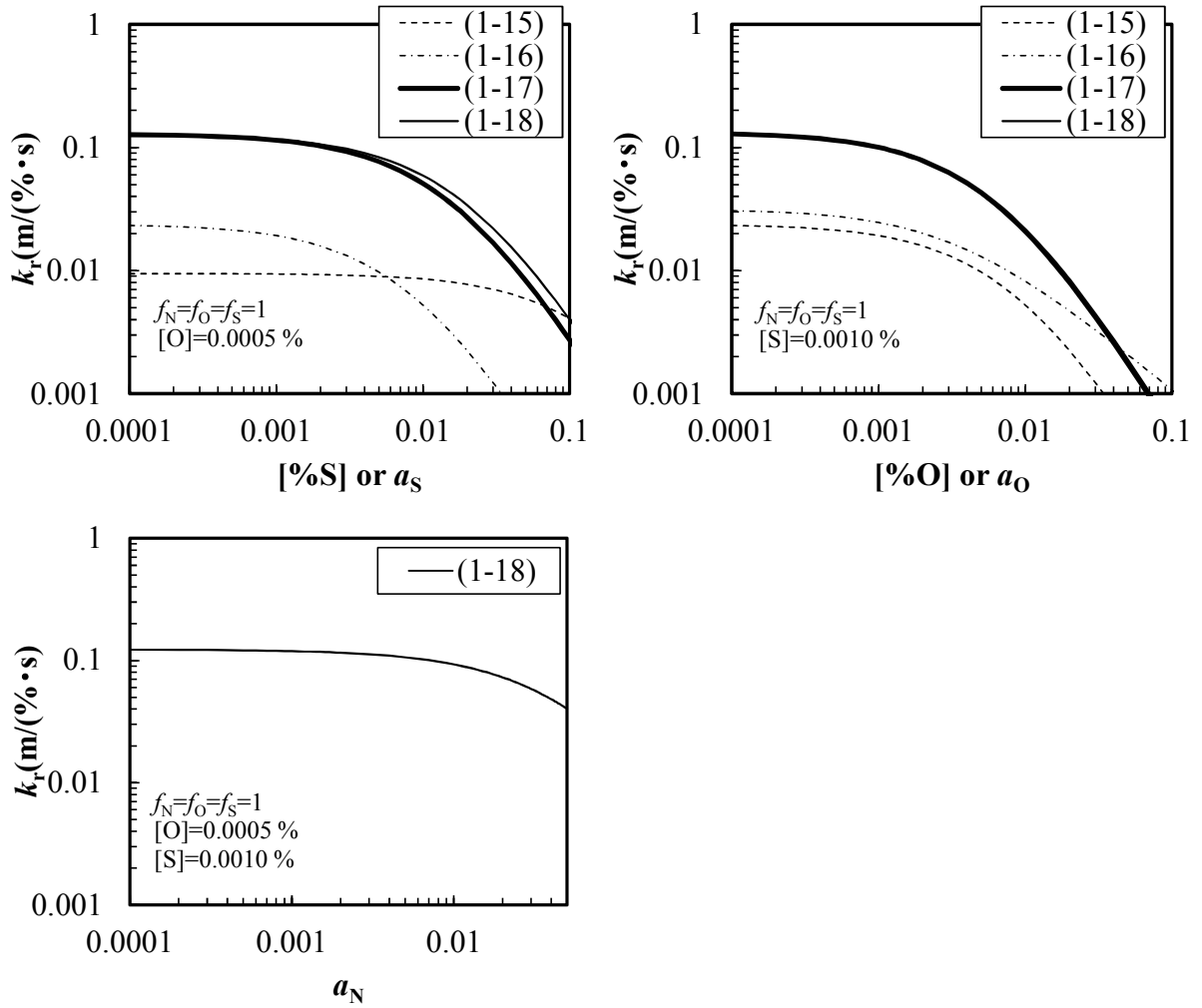


Fig. 1. 13. Relation between chemical reaction rate constant k_r and concentration of surface active elements.

1.3.3.2. 化学反応速度に及ぼす合金元素の影響

溶鉄中の合金元素は窒素活量だけでなく、反応速度にも影響を及ぼすことが報告されている。定常状態では各過程の速度が等しいことから総括反応速度を N とおくと、 $N = N_M = N_R = N_G$ が成り立つ。(1-6)式から(1-9)式を組み合わせ、界面での値である $[\%N]_i$ と $P_{N_2,i}$ を消去して、化学反応律速であると仮定した(k_m および k_g が十分に大きい)場合、総括反応速度 N は(1-19)式として表すことができる。

$$N = \frac{1}{A} \frac{d[\%N]}{dt} = -\frac{k_r}{V} ([\%N]^2 - K_N^2 P_{N_2}) \quad (1-19)$$

(1-19)式ではガス-メタル界面における化学反応速度を溶鋼中窒素濃度の2次反応として表していることが分かるが、厳密には反応の駆動力は溶鋼中の窒素活量である。そこで、

$P_{N_2} = 0$ として(1-19)式を書き換えると(1-20)式が得られる。ここで、 k'_r は溶鉄中窒素活量で表した時の化学反応速度定数で、 $k_r = k'_r f_N^2$ である。

$$-\frac{V d[\%N]}{A dt} = k'_r a_N^2 = k'_r f_N^2 [\%N]^2 = k_r [\%N]^2 \quad (1-20)$$

純鉄を考えた場合 $f_N = 1$ であるため $k_r = k'_r$ となるが、溶鉄に合金成分が含まれる場合、 k_r には合金成分の影響が含まれることになる。

合金成分が溶鉄への窒素溶解速度に及ぼす影響を調査する手法として、窒素の同位体を使った研究が多数報告^{32,33,34,35,36,37,38}されている。この手法は天然の窒素の大部分を占める ^{14}N と、同位体である ^{15}N を使って窒素の溶解反応の速度定数 k_f を評価する手法であり、物質移動の影響を排除できる特徴を持つ。これらの研究では、溶解反応の律速段階は(1-21)式で表される界面における窒素分子の乖離反応であることが報告されている。



また、鉄よりも窒素との親和性が高いTi、Zr、V、Crを溶鉄に添加した場合は溶解反応速度が向上すること³⁴、溶鉄中窒素の活量を下げるAl、Si、Bを溶鉄に添加した場合は溶解速度が低下すること³⁶が報告されている。上述したように、界面化学反応速度は溶鉄中における窒素と合金元素の親和力と相関があり、Fig. 1. 14に示すように合金成分濃度と $k_f/k_f^{(\text{pure iron})}$ の比および相互作用助係数 e_N^i とその直線の傾きの相関が報告されている。

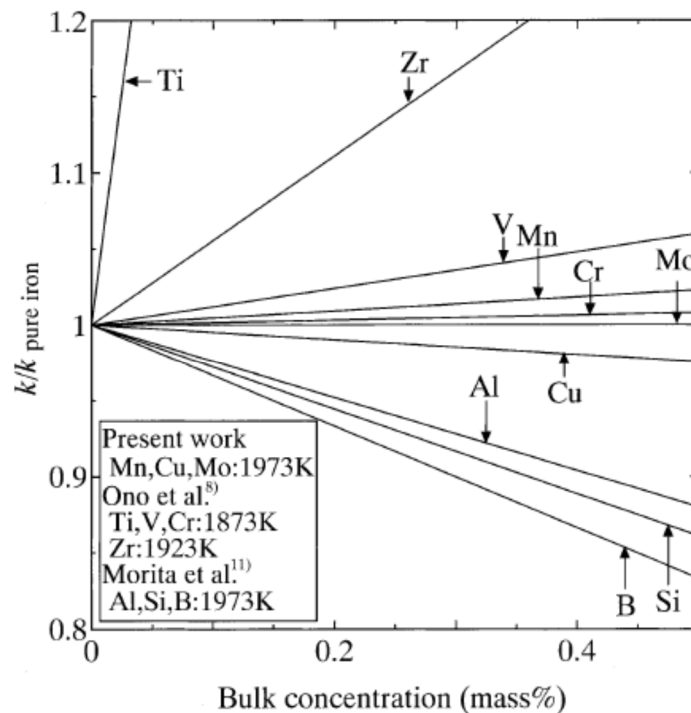


Fig. 1. 14 Effect of the alloying elements on the rate constant of nitrogen dissolution.³⁷⁾

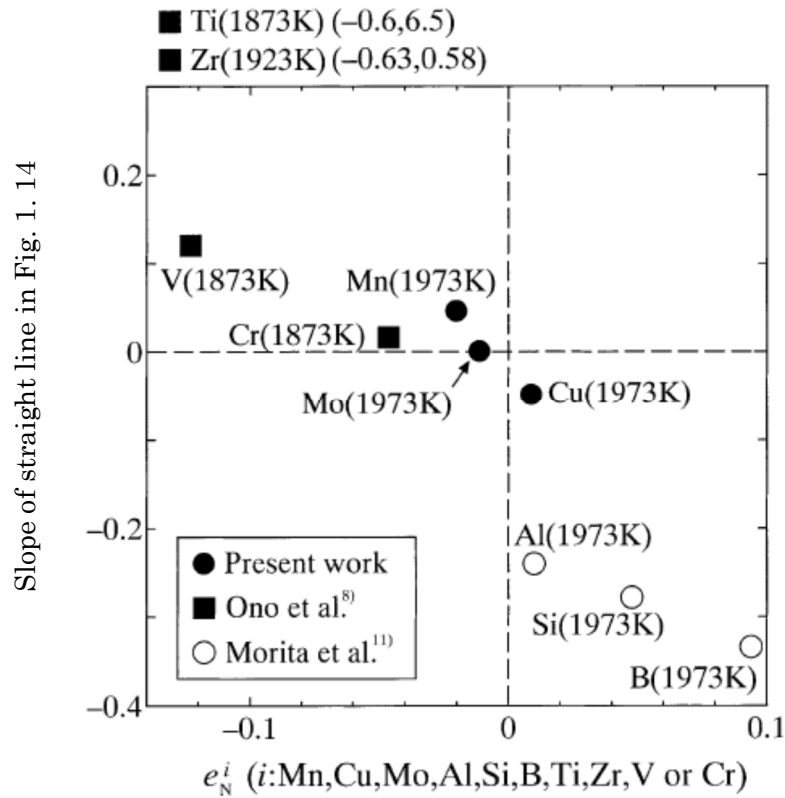


Fig. 1. 15 Interaction parameter of the alloying element with nitrogen, e_N^i , and the slope of straight lines in Fig. 1. 14.³⁷⁾

1.3.4. 気側物質移動速度

これまでの報告された研究の多くは脱窒に関するものであり、気側の物質移動を無視できるように減圧して検討された研究が多い。気側に移動抵抗が無い純窒素ガスによる吸窒を考えた場合、液側物質移動律速もしくは化学反応律速になると考えられるが、酸素ガスが20.9 vol%含まれる大気下での吸窒速度を検討する際には気側の物質移動が律速になる可能性も考慮する必要がある。Takahashi らによると、気側の物質移動係数 k_g は(1-22)式で表すことができ、Fig. 1. 16 の関係を報告している²⁷⁾。気体の拡散係数 D はガス温度 T および全圧 P の関数³⁹⁾であるが、ガス温度 T と比較して全圧 P の影響の方が大きい。また、装置条件によって気側濃度境界厚み δ も変わると考えられ、 k_g は装置毎に検討する必要があると考えられる。

$$k_g = D/\delta \quad (1-22)^{27)}$$

ここで、 D : 気体の拡散係数(m²/s)、 δ : ガス側濃度境界厚み(m)である。

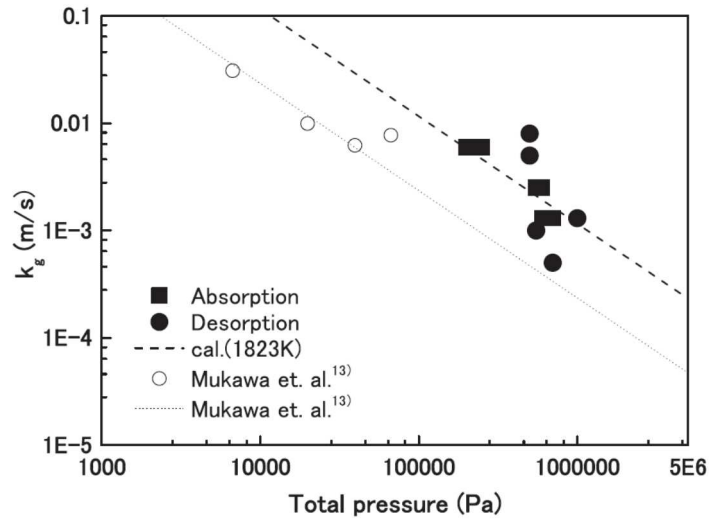


Fig. 1. 16. Relation between total pressure and mass transfer coefficient in gas phase.²⁷⁾

1.3.5. 小括

- (1) 吸窒挙動は液側物質移動、化学反応、気側物質移動を考慮した混合律速モデルで記述できる。
- (2) 液側物質移動係数 k_m は気泡径および気泡上昇速度から見積もられてきたが、注入現象に適用できない可能性がある。また、ガス吹込み時の容量係数 Ak_m とガス流量 Q が報告されているが、物質移動係数 k_m は単独で評価されていない。さらに、自由表面での k_m を横断的に評価した研究は無い。
- (3) 化学反応速度定数 k_r は界面活性物質の影響が大きく、未脱酸出鋼の場合は化学反応律速であるが、出鋼中に脱酸すると物質移動律速になる。
- (4) 合金元素は窒素活量だけでなく化学反応速度にも影響を及ぼし、溶鉄中窒素と合金の親和力と相関がある。
- (5) 気側物質移動係数 k_g はガスの拡散係数とガス側濃度境界厚みから見積もられるが、装置毎の検討が必要である。

1.4. 出鋼中の窒素挙動解析モデル

出鋼中の窒素挙動に関しては、1967年にAsaiらが物質移動に基づいた出鋼時の窒素ガス吸収モデルを報告している⁴⁰⁾。この報告では出鋼された溶鋼が取鍋内に入るまでの落下時と取鍋内での蓄積時に分けた吸窒速度が検討されている。しかしながら、出鋼流の複雑な形状を単純化している点や、化学反応律速過程や物質移動速度の見積もりが十分で無かったことに課題があった。

1980年代にはChohらが注入流に随伴して巻き込まれるガス巻き込み速度に着目した吸窒モデルを報告している^{41,42,43)}。Chohらは水、アルコール、グリセリン水溶液、熔融錫を使って液物性を変え、注入流に伴うガス巻き込み量を実験的に調査し、ガス巻き込みは液柱の乱れによって生じ、ガス巻き込み速度 V_g は液の種類に関係なく(1-23)式で記述でき、巻き込み気泡直径 d_B は液物性および液面衝突時の液柱直径 D_{St} からなる(1-24)式で記述できることを報告している。

$$V_g/V_1 = 0.02\{(R_c - a)/a_0^3\} \quad (1-23)^{41)}$$

$$d_B = 0.004Re^{1/2}Fr^{-1/2}We^{1/4}D_{St}^{-1/2} \quad (1-24)^{41)}$$

ここで、 V_g, V_1 : ガス巻き込み速度および液注入速度(cm^3/s)、 R_c : キャビティ半径(cm)、 a, a_0 : ある高さおよびノズル出口での液柱半径(cm)、 d_B : 巻き込み気泡直径(cm)、 Re : レイノルズ数($=\rho D_0 u_0 / \mu$)、 Fr : フルード数($=u_0^2 / D_0 g$)、 We : ウェーバー数($=u_0^2 \rho D_0 / \sigma$)、 D_{St} : 液面衝突時の液柱直径(cm)である。

これらの関係を使って上注鋳造時のガス巻き込み速度 V_g がFig. 1. 17に示すように報告されており⁴²⁾、 V_g は時間経過に伴って徐々に減少することが分かる。これは、時間経過に伴って注入速度が減少することに加え、湯面上昇に伴い注入高さも減少するためと考えられる。また、注入流の側面からのガス吸収量は、巻き込み空気からの吸収量と比較してかなり少なく、1/10程度と見積もられている。さらに、注入時の滝壺付近での液側物質移動係数 k_m は0.001~0.002 m/sと大きく、強く攪拌されていることが指摘されている。加えて、200 ton 転炉からの出鋼時の巻き込み気泡からの平均窒素吸収濃度 $\Delta[\bar{N}]_E$ 挙動がFig. 1. 18に示すように報告されており⁴³⁾、ガス巻き込み量に対する影響が大きい項目は出鋼高さであり、出鋼時の転炉傾動角度、傾動速度、炉容量、炉形状は大きく影響しないと結論付けている。

上述したChohらの報告により出鋼時の巻き込み気泡による吸窒量の推定が可能となったが、Chohらの手法は気泡巻き込み速度 V_g を見積もることで吸窒量を評価する手法であり、気泡表面を介しての吸窒速度を見積もる手法では無い。これは、注入流によって生じる滝壺部の気泡挙動、すなわち気泡表面積を評価することが極めて困難であったためと考えられる。また、この手法では吸収効率 η_N を用いて吸窒量を見積もっているが、未知の条件の吸収効率 η_N の推定手法が明確でなく、 η_N 次第で結果が変わることが課題である。また、Chohらの報告では自由表面における吸窒挙動が考慮されていないことも課題である。

ところで、近年はCFD(Computational Fluid Dynamics)を使った手法を用いることで、自由表面を始め、気泡の形状といった複雑な現象も数値解析によって見積もることが可能となっている。次に、数値解析を製鋼プロセス、特に気泡挙動の解析に適用した既往研究

をレビューする。

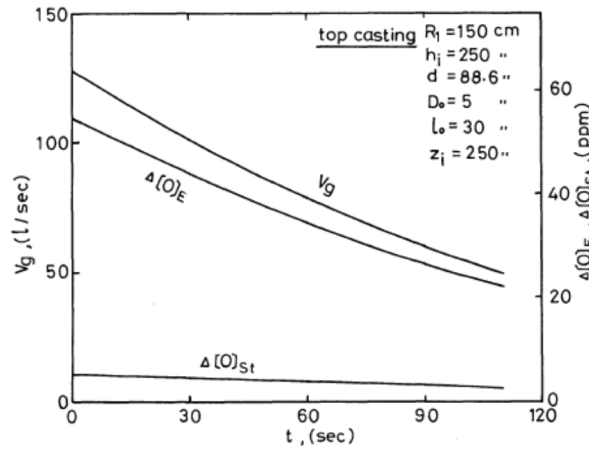


Fig. 1. 17 Time dependences of the rate of gas entrainment V_g , oxygen absorbed by gas entrainment $\Delta[O]_E$ and that absorbed through the surface of pouring stream $\Delta[O]_{St}$.⁴²⁾

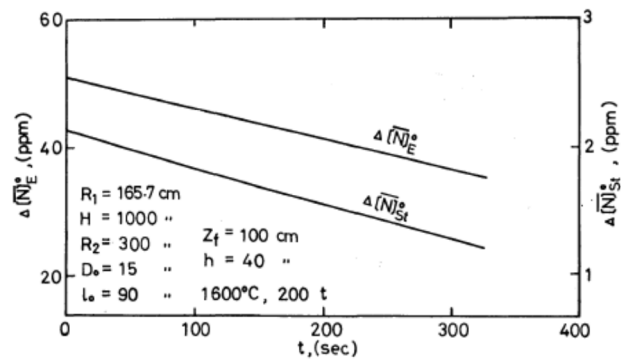


Fig. 1. 18 Time dependences of nitrogen contents $\Delta[\bar{N}]_E$ and $\Delta[\bar{N}]_{St}$ during tapping of 200 t liquid steel.⁴³⁾

1.4.1. 小括

- (1) 従来モデルでは、表面積算手法、物質移動係数算出の見積もりに課題がある。
- (2) ガス巻き込み量に基づく手法が報告されているが、窒素吸収効率 η_N の推定に課題がある。
- (3) 出鋼時の滝壺近傍は強く攪拌されている一方、出鋼流の側面からの吸窒量は僅かである。

1.5. 注入現象に係る数値解析

CFD による数値解析は、測定が困難な高温流体の流速分布を推定したり、その様子を視覚的に再現したりする手法として広く用いられており、溶鋼製造プロセスにおいても従来より適用されてきた手法である。近年の計算機の性能向上に伴い、数値解析の精度や規模も大幅に向上しており、注入現象に数値解析を適用した結果が報告されている。

Misra らは数値流体解析ソフト CFX⁴⁴⁾を使い、気泡を粒子として取り扱う、いわゆる 2 流体モデルによって算出した 100 ton の取鍋への注入中の気泡表面積を Fig. 1. 19 のように報告している⁴⁵⁾。また、Rodríguez-Avila らは数値流体解析ソフト Fluent⁴⁶⁾を使い、Misra らと同様の手法で 10~70 ton 溶鋼の出鋼中の気泡分散状況を Fig. 1. 20 のように報告している⁴⁷⁾。しかしながら、これらの手法は気泡径が決められている手法であり、溶鋼静圧による気泡の圧縮や、注入流による気泡の分裂や合体は十分考慮されていない。

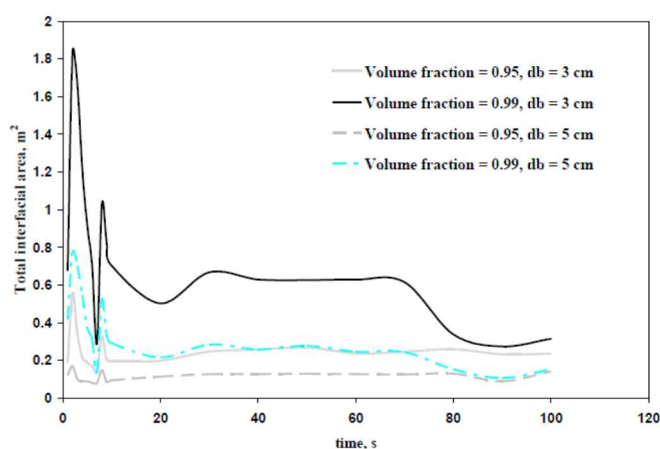


Fig. 1. 19 Total air-liquid metal interfacial area for different volume fractions and bubble sizes.⁴⁵⁾

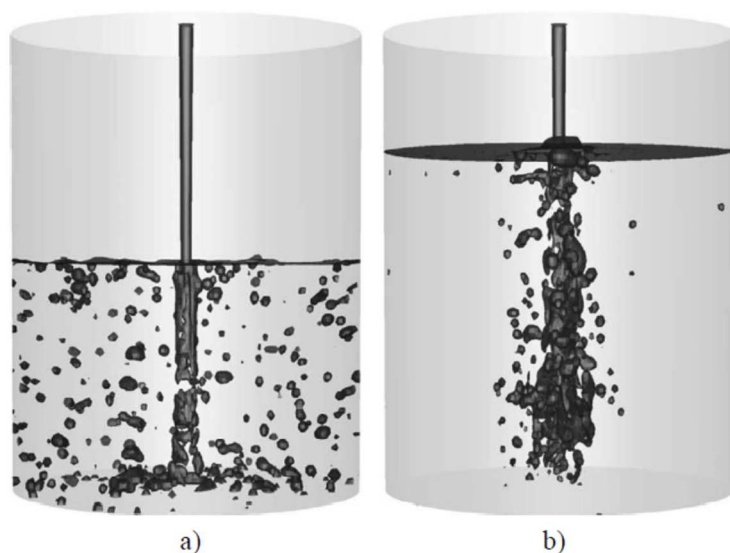


Fig. 1. 20 Distribution of bubbles in the melt to different levels a) 50 ton, b) 70 ton.⁴⁷⁾

溶鋼に巻き込まれた気泡の圧縮、分裂や合体を取り扱うには、気泡形状を取り扱うために非常に多くの格子が必要であり、計算機の記憶容量や計算速度から、分散メモリ型の並列計算に対応した解析手法が必須である。Nakamura らはオープンソースの CFD ソフトウェアである OpenFOAM⁴⁸⁾を用い、VOF (Volume of Fluid) 法に基づく 1 流体モデルのソルバーを使った連続底吹き中の気泡浮上実験に対する数値解析結果⁴⁹⁾を Fig. 1. 21 のように報告している。また、この手法を RH 真空脱ガス装置における還流挙動解析に適用した結果として Fig. 1. 22 に示すような気泡分布、流速挙動⁵⁰⁾を報告しており、従来検討が困難であった圧縮や分裂を伴う気泡挙動も再現できるようになってきている。

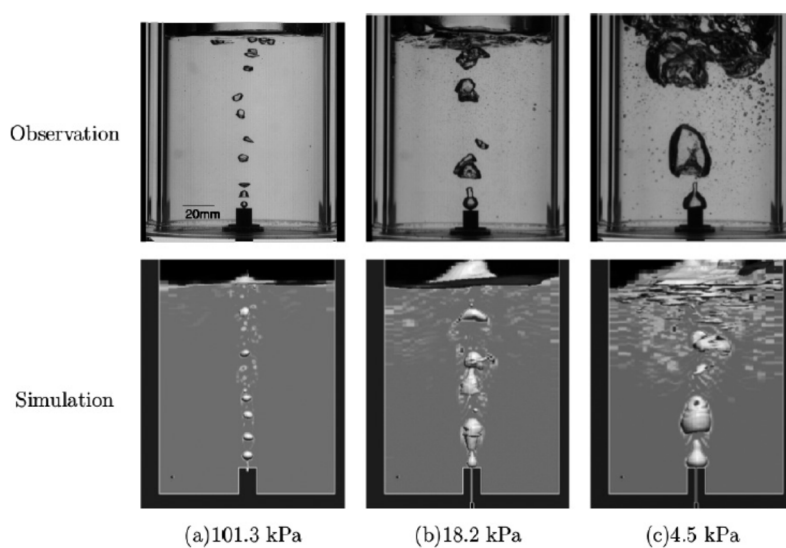


Fig. 1. 21 Shape of continuous rising bubbles.⁴⁹⁾

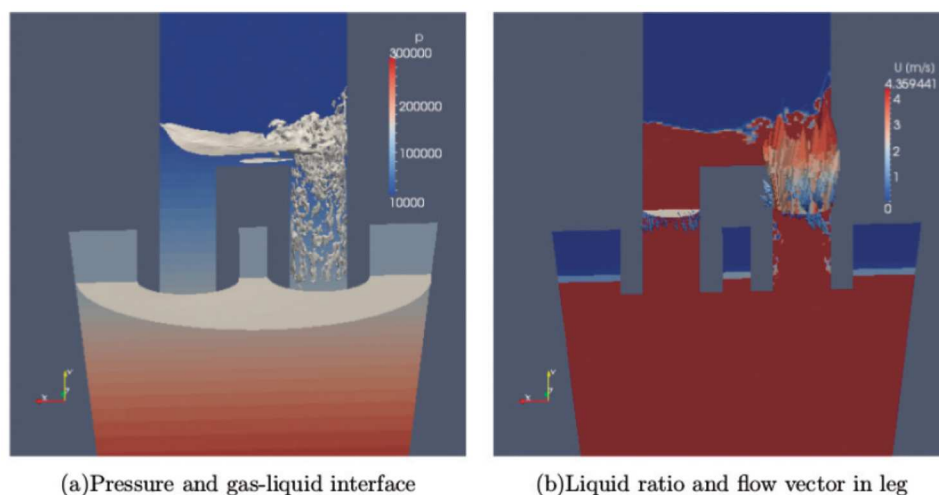


Fig. 1. 22 Circulation flow of molten steel.⁵⁰⁾

1.5.1. 小括

- (1) 従来の注入現象を対象とした数値解析は、2 流体モデルが主流である。
- (2) VOF (Volume of Fluid) 法に基づく 1 流体モデルによる数値解析が試みられており、気泡の分裂、合体を伴う気泡挙動が計算可能ようになってきている。

1.6. 本章のまとめ

本章では、出鋼時の窒素挙動に及ぼす種々の支配因子の影響を明らかにする研究を行うに当たり、既往研究をレビューするとともに、課題を抽出した。以下、本研究の構成および内容を纏める。

第 2 章では、溶鋼注入中の窒素挙動を調査できていない課題に対して、溶鋼実験を行う前段階として、注入に伴うガス吸収挙動を明らかにすることを目的とした水模型実験を行った結果を纏めた。この実験を通して、ガス吸収挙動に及ぼす諸因子の影響を調査するとともに、注入中の吸ガス挙動の定式化を試みた。また、低窒素鋼を溶製する手法の一つである雰囲気ガス濃度制御を想定し、ガス濃度挙動の定式化を試みた。さらに、数値解析による注入現象の再現を試みるとともに、水模型実験で得たガス吸収速度、および、計算した気泡表面積から物質移動係数を求め、攪拌動力密度による整理を試みた。

第 3 章では、溶鋼系において気泡界面を介した吸窒現象を解析する際、吸窒容量係数から液側物質移動係数および気泡表面積を分離評価できていなかった課題に対して、気泡からの吸窒時の物質移動係数を調査することを目的とした溶鋼への窒素ガス底吹き実験を行った結果を纏めた。溶鋼実験を通して得た吸窒容量係数を、CFD で求めた気泡および自由界面積を使って液側物質移動係数を算出し、第 4 章での注入実験において活用することを想定し、攪拌動力密度を使った定式化を試みた。

第 4 章では、溶鋼注入中の吸窒挙動が明確になっていない課題に対して、溶解炉から別容器への出鋼実験を行い、注入中の取鍋内容鋼の窒素濃度挙動を明らかにすることを試みた。また、注入時の窒素濃度挙動を精度良く推定できるモデルが提案されていない課題に対して、第 2 章で構築した注入中の吸ガス速度式、第 3 章で調査した液側物質移動係数をもとにして液側、気側物質移動および化学反応を考慮した出鋼時の窒素濃度推定モデルの構築を試みた。さらに、そのモデルを実生産装置における溶鋼注入時の鋼の窒素吸収挙動の推定に適用し、実生産装置における吸窒抑制機構を検討した。

第 5 章では、本研究の総括を行うと共に、溶鋼注入流のガス吸収挙動解析を踏まえた製鋼プロセスの将来展望について纏めた。

1.7. 参考文献

- 1 雀部実：第 90・91 回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(1983),32.
- 2 雀部実：第 143・144 回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(1992), 13.
- 3 雀部実：ふえらむ，**15**(2010), 562.
- 4 M. Takahashi and A. Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **64**(1978), 52 (in Japanese).
- 5 大内千秋：第 90・91 回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(1983), 119.
- 6 A. Sieverts and G. Zapf: *Z. Phys. Chem.*, **172**(1935), 314.
- 7 製鋼反応の推奨平衡値 改定増補，日本学術振興会製鋼第 19 委員会編，(1984), 17.
- 8 S. Yu, J. Miettinen, L. Shao and S Louhenkilpi: *Steel Res.*, **86**(2015), 466.
- 9 M. Hino and K. Ito: Thermodynamic data for steelmaking, Tohoku University Press, Sendai, (2010), 259.
- 10 Y. Okazaki, J. Matsuno and S. Okano: *Tetsu-to-Hagané*, **51**(1965), 1922 (in Japanese).
- 11 務川進：大量生産規模における不純物元素の精錬限界，日本鉄鋼協会，東京，(1996),192.
- 12 Y. Abe, M. Nishimura, H. Katayama and T. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1955 (in Japanese).
- 13 J. Chipman and D. Murphy: *AIME Tech. Publ.*, (1935), 591.
- 14 M. Inouye and T. Choh: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8**(1968), 134.
- 15 S. Ban-ya, T. Shinohara, H. Tozaki and T. Fuwa: *Tetsu-to-Hagané*, **60**(1974), 1443 (in Japanese).
- 16 K. Amano, K. Ito and H. Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **62**(1976), 1179 (in Japanese).
- 17 M. Kawakami, K. Ito, M. Okuyama, T. Kikuchi and S. Sakase: *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 661 (in Japanese).
- 18 K. Ito, K. Amano and H. Sakao: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28**(1988), 41.
- 19 T. Choh, T. Moritani and M. Inouye: *Tetsu-to-Hagané*, **64**(1978), 701 (in Japanese).
- 20 M. Sano, K. Kadoguchi and K. Mori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24**(1984), 825.
- 21 K. Suzuki K. Mori and Y. Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **55**(1969), 13 (in Japanese).
- 22 M. Takahashi, M. Sano, K. Mori and M. Hirasawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27**(1987), 633.
- 23 Z. Jun and K. Mukai: *ISIJ Int.*, **39**(1999), 219.
- 24 M. Takahashi, H. Matsuda, M. Sano and K. Mori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27**(1987), 626.
- 25 S. Ban-ya, F. Ishii, Y. Iguchi and T. Nagasaka: *Metall. Trans. B*, **19B**(1988), 233.
- 26 T. Harada and D. Janke: *Steel Res.*, **60**(1989), 337.
- 27 F. Takahashi, Y. Momoi, K. Kajikawa and K. Oikawa: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 1746.
- 28 S. Mukawa, Y. Mizukami and Y. Ueshima: *Tetsu-to-Hagané*, **84**(1998), 411 (in Japanese).
- 29 S. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa and J. Nakagawa: *ISIJ Int.*, **31**(1991), 1322.
- 30 S. Kitamura, K. Ito, F. Pahlevani and M. Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 491 (in Japanese).
- 31 K. Harashima, S. Mizoguchi, H. Kajioka and K. Sakakura: *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 1559 (in Japanese).
- 32 G. R. Belton: *Metall. Trans. B*, **24B**(1993), 241.
- 33 A. Kobayashi, F. Tsukihashi and N. Sano: *ISIJ Int.*, **33**(1993), 1131.
- 34 H. Ono, K. Morita and N. Sano: *Metall. Trans. B*, **26B**(1995), 991.
- 35 H. Ono, H. Fukagawa, K. Morita and N. Sano: *Metall. Trans. B*, **27B**(1996), 848.
- 36 K. Morita, T. Hirosumi and N. Sano: *Metall. Trans. B*, **31B**(2000), 899.
- 37 H. Ono, T. Koyama and T. Usui: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 298.
- 38 S. M. Han, J. H. Park, S. M. Jung, J. H. Park and D. J. Min: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 487.
- 39 R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley &

- Sons Inc., New York, (1960), 508.
- ⁴⁰ S. Asai, I. Muchi : *Tetsu-to-Hagané*, **53**(1967), 746 (in Japanese).
 - ⁴¹ K. Iwata, T. Choh and M. Inouye : *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1922 (in Japanese).
 - ⁴² T. Choh, K. Iwata and M. Inouye : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(1983), 598.
 - ⁴³ T. Choh, K. Iwata and M. Inouye : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(1983), 680.
 - ⁴⁴ <http://www.ansis.com/ja-jp/products/fluids/ansys-cfx>, (accessed 2019-04-21).
 - ⁴⁵ S. Misra and R. J. Fruehan: Proc. AISTech 2004, AIST, Warrendale, PA, (2004), 1057.
 - ⁴⁶ <http://www.ansis.com/ja-jp/products/fluids/ansys-fluent>, (accessed 2019-04-21).
 - ⁴⁷ J. Rodoríguez-Avila, R. Morales and A. Nájera-Bastida : *ISIJ Int.*, **52**(2012), 814.
 - ⁴⁸ OpenFOAM-The open source computational fluid dynamics(CFD) toolbox, OpenFOAM Foundation, <http://www.openfoam.org/>, (accessed 2019-04-21).
 - ⁴⁹ O. Nakamura, T. Kumagai and K. Takatani : *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), 117 (in Japanese).
 - ⁵⁰ O. Nakamura, M. Numata and K. Takatani : *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), 123 (in Japanese).

2. 水模型を使った注入現象およびガス吸収挙動解析

2.1. 緒言

製鋼工程において、転炉から取鍋への出鋼もしくは連続铸造の取鍋からタンディッシュへの溶鋼注入時には空気巻込みが生じ、窒素ピックアップもしくは再酸化が生じることが課題となっている。転炉からの出鋼を考えた場合、注入流のガス吸収挙動は容器容量や注入高さといった設備面に依存する因子、溶鋼温度や成分といった操業面に依存する因子の他、出鋼孔の溶損具合や転炉の傾動角によって変化する溶鋼の注入速度といった両者不可分な因子が密接に関係している。

溶鋼中のガス挙動に関して、ガス吹込みによる溶鋼中窒素の脱離速度^{1,2)}、ガス吹付け時の溶鋼への窒素吸収、脱離速度³⁾、脱炭時のCO気泡発生に伴う脱窒反応⁴⁾、脱窒速度に及ぼす界面活性元素の影響^{5,6)}、タンディッシュでの空気巻込み挙動^{7,8)}、雰囲気圧力の影響⁹⁾等に関する検討が報告されており、気液間でのガス吸収メカニズムの解明が進められてきた。また、注入に伴うガス吸収を検討する場合、ガス吸収が生じている滝壺の観察、評価が不可欠であり、これまでに水、水銀を用いた注入流の到達深さ、空気巻込み量の推定式¹⁰⁾が報告されている。出鋼現象を直接取り扱った研究として、転炉出鋼時の溶鋼の広がりやガス巻込み量を考慮したガス吸収モデル^{11,12,13,14)}が報告されているが、溶鋼系では出鋼時のサンプル採取が困難であることもあり、速度論的な検討が十分にされたとは言えない状況である。一方、化学工学の分野では Fig. 2.1 に示した水モデルを用いた注入流の直接観察結果¹⁵⁾や Fig. 2.2 に示したガス吸収挙動解析^{16,17)}を始め、多くの研究が報告されているが、これらの多くは注入速度が一定となる定常状態での検討であり、時間とともに取鍋内溶鋼量、出鋼速度、出鋼孔-湯面間距離といったパラメータが変わる転炉出鋼時のガス吸収挙動に関しては不明な点が多い。

そこで、本章2.2節では転炉出鋼を模擬した水モデルを用い、注入中に注入速度、高さが変わる条件にて容器内の水中溶存ガス濃度を連続測定する手法で注入中のガス吸収速度を算出し、注入時のガス吸収挙動に及ぼす諸因子の影響を実験的に検討した。

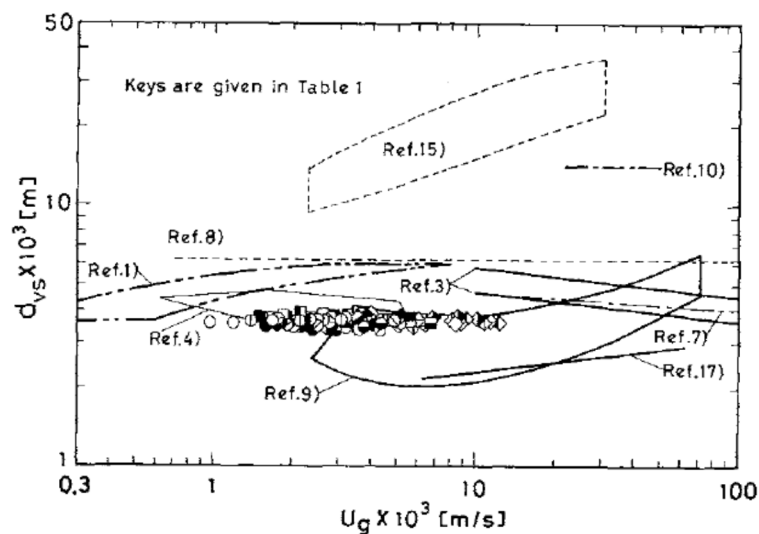


Fig. 2.1 Comparison of observed volume-surface mean bubble diameter d_{vs} with that in other types of bubble columns.¹⁵⁾

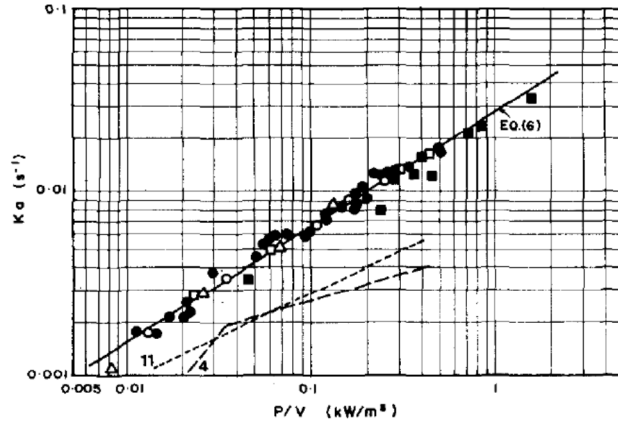


Fig. 2.2 K_a correlation with P/V in the down-flow jet mixer, $H_0/d_0 > 10$.¹⁷⁾

また、吸窒抑制を考えた場合、不活性ガス等を用いて吸窒が生じている部分の窒素分圧を低下させることが有効であると考えられる。この考えに基づき、実生産現場において連続铸造時に取鍋からタンディッシュに溶鋼を注入する際はロングノズルを使って大気を遮断する¹⁸⁾、もしくは、注入流周囲をアルゴン雰囲気保つことで窒素ピックアップや再酸化を抑制する対策¹⁹⁾が取られている。また、気相中のガス濃度の影響に着目して検討した例として、Fig. 2.3 に示したように転炉から出鋼する際に取り鍋内にドライアイスを入置した状態で溶鋼を注入した研究²⁰⁾が報告されている。この研究では、ドライアイスが気化して生じた二酸化炭素によって取鍋内雰囲気の窒素分圧が低下するとともに、酸化性ガスが存在することで溶鋼への吸窒が抑制されると考察されている。この研究で示されるように、注入流を大気遮断できれば吸窒を抑制できると考えられるが、傾動する転炉本体および台車を含む取鍋といった設備全体を非窒素雰囲気にすることは工業的に実現不可能であり、吸窒が生じる部分に限って局所的に窒素濃度(または、分圧)を低下させ、出鋼時の吸窒を抑えるのが効果的と考えられる。しかしながら、開放系の設備において窒素濃度(または、分圧)が低い状態を維持することは難しく、処理中にはガス濃度変化が生じるが、注入に伴うガス吸収挙動をガス濃度の変化と同時に取り扱った研究は見あたらない。

そこで、本章 2.3 節では水モデルを用い、注入時の容器内ガス濃度を变化させた条件での注入中のガス吸収速度を実験的に算出するとともに、容器内のガス流出入挙動を数値計算および物質収支モデルで再現、検討することを試みた。

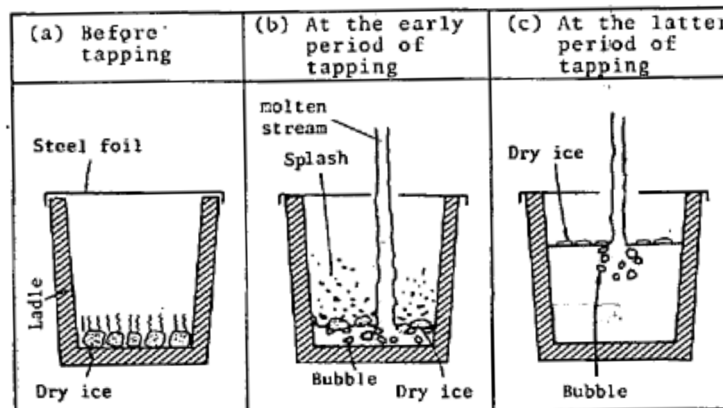


Fig. 2.3 Schematic drawing of tapping with dry ice.²⁰⁾

前述したように、出鋼時の注入現象を検討する上では、注入部分の気泡挙動の検討が欠かせないが、溶鋼系での気泡測定は極めて困難である。ホットモデルで検討された例としては、電気探針法によって Sano らが調査した単一気泡の径、生成頻度²¹⁾、気泡群を対象とした気泡頻度といった分散挙動^{22,23)}、Kawakami らが調査した気泡の分散挙動²⁴⁾等が挙げられるが、高温溶鉄を直接観察した研究は Iguchi らが X 線透過装置を用いて 1250 °C の溶鉄中の気泡を観察した結果²⁵⁾が報告されているのみである。前述したように、数値計算は溶鋼中の注入流および気泡挙動を可視化する手法として非常に有用であり、近年の計算機性能の向上に伴ってその適用範囲も拡大してきている。中でも、Nakamura らによって報告された水-空気系における容器底部からのガス吹込み挙動²⁶⁾、溶鋼-アルゴン系における RH での環流挙動²⁷⁾は Volume of Fluid(VOF)法に基づく 1 流体モデルによる非定常混相流ソルバで解析した研究であり、液相内に分散した気泡の圧力、温度の影響や合体や分裂を取り扱うことが可能である。これを注入現象解析に適用することで、注入に伴って生成する滝壺での気泡表面積や気泡表面流速を算出できることから、これまで多くの研究で容量係数として取り扱ってきたガス吸収挙動を、表面積と物質移動係数に分けてより詳細に解析できると期待される。しかしながら、VOF 法において気泡径を算出する際の液相率の閾値といった部分は十分に検討されたとは言えない状況であると考えられる。

そこで、本章 2.4 節では転炉出鋼を想定した注入挙動を再現した水モデルにおいて、注入に伴って滝壺に巻き込まれるガス体積を調査するとともに、その様子を CFD で再現し、算出した滝壺部での気泡面積および気泡表面流速を使って注入に伴うガス吸収挙動を解析した。さらに、同じ計算格子にて物性を溶鋼に変えることで、溶鋼系での滝壺形成挙動を再現することを試みた。

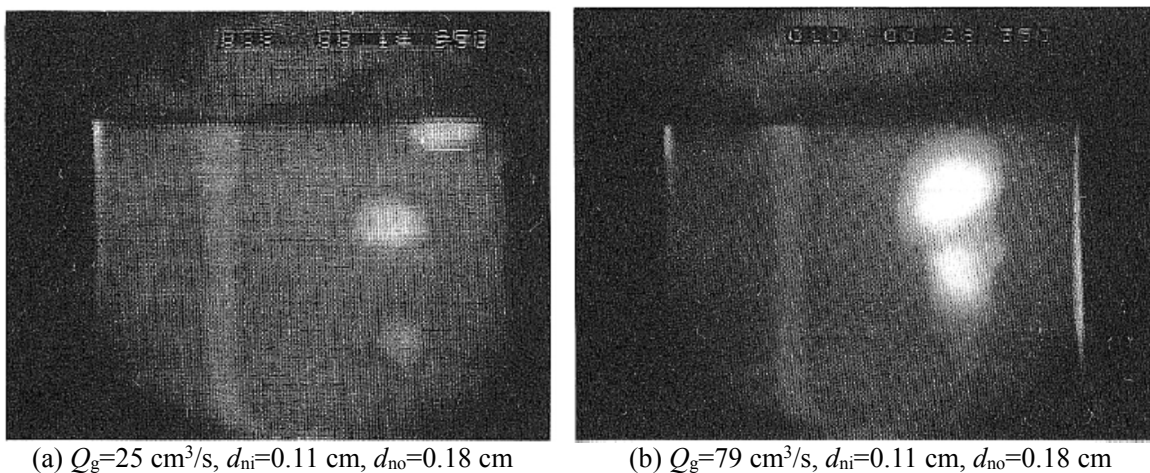


Fig. 2.4 X-ray fluoroscopic image of bubbles.²⁵⁾

2.2. 注入時のガス吸収挙動

転炉出鋼を模擬した水モデルを用い、容器内の水中溶存ガス濃度を連続測定することで注入中のガス吸収速度を算出し、注入時のガス吸収挙動に及ぼす諸因子の影響を検討した。

2.2.1. 実験方法

水中には通常 8 ppm 程度の酸素が溶存しており、溶存酸素濃度(Dissolved oxygen、以下 DO)として測定できる。本研究では、窒素が溶鉄に吸収される様子を水-酸素系で再現した。転炉精錬後の低窒素溶鋼を予め DO を低減した水で模擬し、注入中に空気中の酸素を吸収して増加する DO を連続測定することで、転炉からの出鋼中の吸窒挙動を水モデルで実験的に調査した。

2.2.1.1. 転炉出鋼模擬水モデル

Fig. 2.5 に示すように、転炉を模擬した容器を上部に、取鍋を模擬した容器を下部に配置した水モデルを構築した。実験条件を Table 2.1 に示す。上容器底部には着脱式ノズルを取り付けてあり、ノズルを交換することでノズル径を調整できる。上下容器の中心軸は揃えてあり、ノズルは上容器中心から $1/4D$ 離れた位置に配してあり、注入流の落下位置も下容器中心から $1/4D$ 離れた位置である。ただし、 D :上容器および下容器の直径である。上下容器内には溶存酸素計(TOA DKK 製、DO-31P)を取り付け、注入中の DO を 1 秒毎に連続測定できる。溶鋼を模擬した水の量は全体で 0.055 m^3 であり、注入開始前に上容器に 0.050 m^3 、下容器に 0.005 m^3 を準備した。事前に下容器に水を準備したのは、溶存酸素計を予め水中に浸漬させておくためである。また、下容器はリフト上に設置されており、初期注入高さ(ノズル下端から下容器内の水面までの距離)を変更できる。雰囲気は 1 atm の大気下で行い、後述するように下容器内でアルゴンバブリングした場合であっても注入前に換気し、下容器内の酸素濃度を 20.9%に戻してから注入を開始した。飽和 DO は水温に影響されることから、水温は $293 \pm 1 \text{ K}$ に調整した。また、必要に応じて注入中の上下容器内をビデオカメラで撮影し、水面高さおよび下容器内に生成する滝壺の様子を調査した。

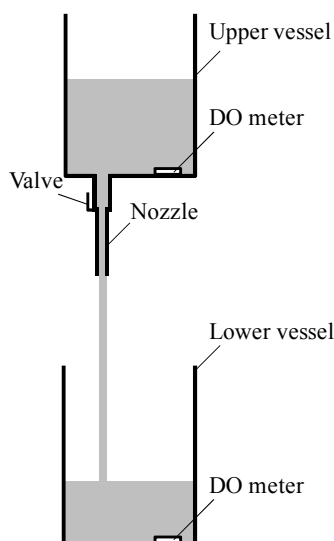


Fig. 2.5 Experimental apparatus.

Table 2.1 Experimental settings.

Item	Setting
System	Water-oxygen
Volume of water	0.050+0.005 m ³
Initial height (from water surface to tip of nozzle)	0.80 m
Diameter of vessel	φ400 mm
Diameter of nozzle	φ14 mm
Initial DO _{upper} and DO _{lower}	< 0.80 ppm
Temperature of water	293 ± 1 K
Atmosphere	Air + Ar, 1 atm (O ₂ =1 ~ 20.9 vol%)

2.2.1.2. 実験手順

事前準備として上下容器に所定量の水を満たし、水温を調整するとともに水にアルゴンガスを吹き込んでDOを0.80 ppmまで低下させた。ノズルのバルブを開けた時点を実験開始とし、上容器の水が無くなるまでの間、上下容器内のDOを連続測定した。この時、ノズル径、初期注入高さといったパラメータを変え、これらの因子がDO挙動に及ぼす影響を調査した。

2.2.1.3. 実験条件

実験条件をTable 2.2に示す。Run.AからDまでは初期注入高さ、Run.EからGはノズル径を変え、Run.Cはベース条件として複数回DO挙動を調査した。また、基礎実験としてRun.HおよびIはビニルホースを通して注入し、注入流を大気と接触させず、滝壺を生じさせない条件でのガス吸収挙動を調査した。Run.Iは下容器内に用意した水0.015 m³のDOを4.37 ppmに調整し、大気からのガス吸収が生じない条件で上容器からDO=0.80 ppmの水を0.040 m³注入し、下容器内の水が上容器内の低DOの水で希釈される挙動を調査した。下容器内の初期水量を他条件よりも増量させたのは、初期水量が他条件と同様に0.005 m³とした場合、希釈に伴うDO低下速度が急激であったためである。

Table 2.2 Experimental conditions.

Run	A	B	C (base)	D	E	F	G	H	I
Diameter of Nozzle (mm)	φ14				φ10.5	φ16.5	φ21	φ14	
Initial height (m)	0.60	0.70	0.80	0.90	0.80				0.74
Average tapping rate (m ³ /min)	0.021				0.011	0.030	0.039	0.021	0.027
Tapping time (s)	140				275	100	77	140	90
Atmosphere	Air (O ₂ =20.9 vol%)							Covered with tube	
Initial DO in upper vessel (ppm)	0.80								
Initial DO in lower vessel (ppm)	0.80								4.37

2.2.2. 実験結果

2.2.2.1. 上容器内水面高さの経時変化および DO 挙動

事前検討として、本実験装置の上容器内水面高さの経時変化および DO 挙動を調査した。ノズル径を変えた条件とした Run.C および Run.E から G において注入中に上容器を撮影し、画像解析して算出した上容器水面高さの経時変化を Fig. 2.6 に示す。水面高さの低下速度は水面が高い注入初期ほど大きく、ノズル径が大きいほど大きい結果となった。容器からの流出速度は(2-1)式に示すトリチェリの定理で表すことができる。ただし、 v_0 :ノズル取付位置での注入流速(m/s)、 g :重力加速度(=9.81 m/s²)、 h :上容器側のノズル取付位置-上容器の水面間距離(m)である。

$$v_0 = \sqrt{2gh} \quad (2-1)$$

実験条件を代入して求めた水面高さの計算値を Fig. 2.6 に実線で示す。計算結果は実測値を概ね再現できており、以後の解析ではトリチェリの定理で求めた注入速度および水量を用いて解析を行った。また、Run.C の上容器内 DO の経時変化を Fig. 2.7 に示すが、5 回試行した際の注入中の DO はほとんど変化しておらず、注入末期の DO の標準偏差 σ は 0.013 ppm と小さいことから、以後の解析では上容器内 DO を一定値として取り扱った。

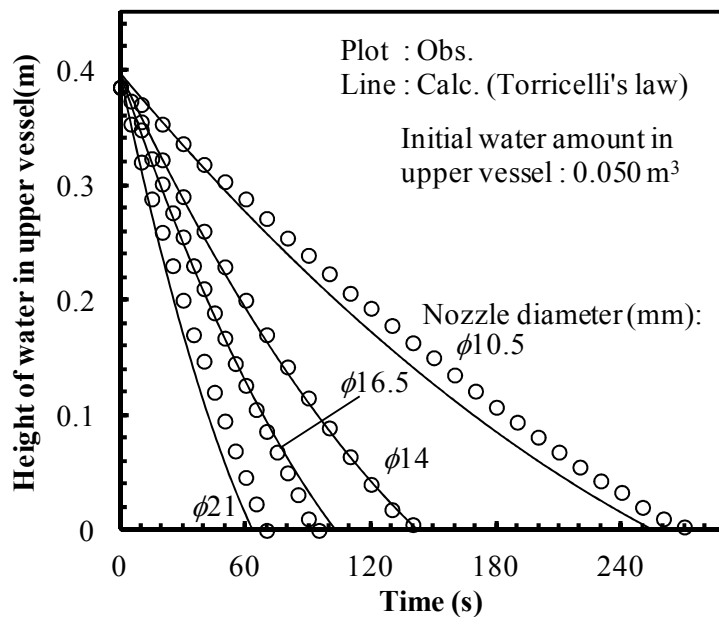


Fig. 2.6 Changes of height of water in upper vessel (Run.C, E~G).

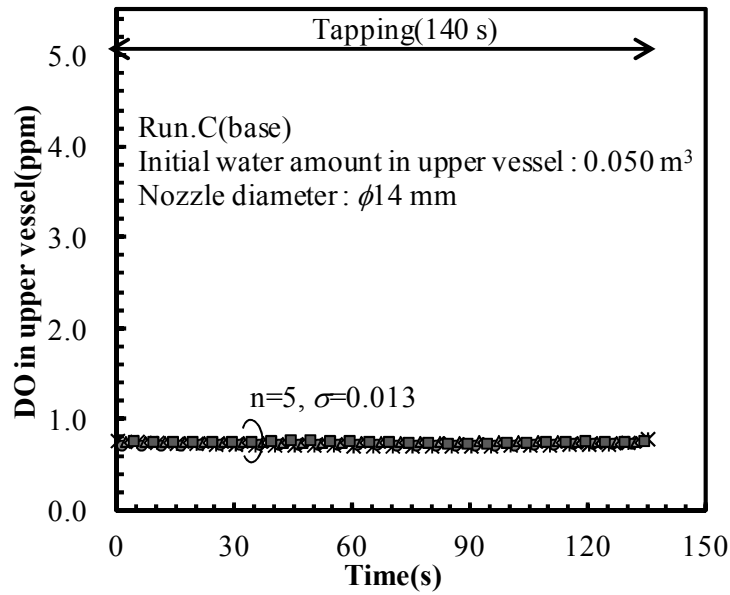


Fig. 2.7 Changes of DO in upper vessel during tapping (Run.C(base)).

2.2.2.2. 大気遮断条件での DO 挙動

注入流を大気遮断した Run.H の下容器内 DO の経時変化を Fig. 2.8 に示す。注入中の DO 増加は僅かであり、注入流を大気遮断した条件ではガス吸収がほとんど生じないことが分かる。このことから、ガス吸収は注入流の側面および滝壺部で生じると考えられ、自由表面でのガス吸収は僅かであると考えられる。さらに、注入流の側面と滝壺部でのガス吸収量を見積もり、注入流の側面からのガス吸収量は僅かであったとした Choh らの報告¹⁴⁾を踏まえると、注入時のガス吸収サイトは主に滝壺部であると推定される。

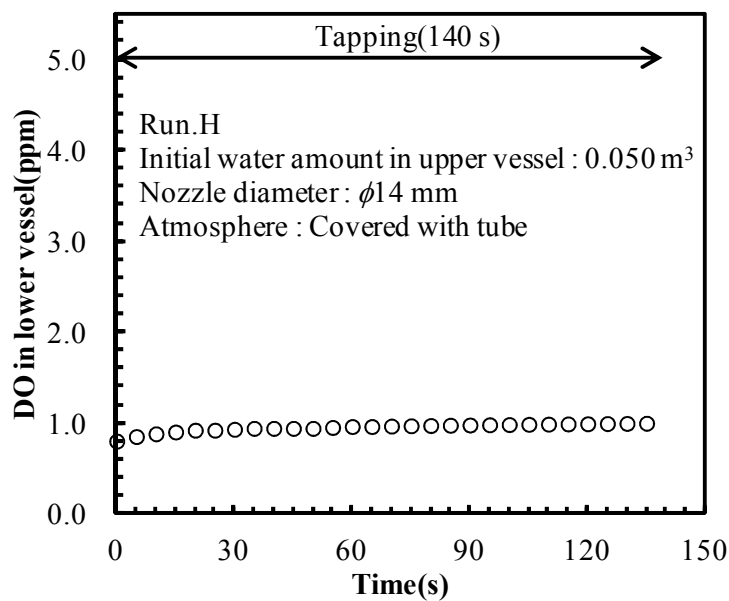


Fig. 2.8 Changes of DO in lower vessel during tapping (Run.H).

2.2.2.3. 希釈挙動

下容器内の水が上容器内の水で希釈される条件とした Run.I の経時変化を Fig. 2.9 にプロットとして示す。系外からの酸素供給が無いと考えた場合の酸素収支を考えると (2-2) 式が成り立つ。

Run.I の実験条件を (2-2) 式に代入して求めた DO 挙動を Fig. 2.9 に実線で示す。

$$C_{DO-t_1} = \frac{w_{DO-t_1}}{W_{t_1}} \cdot 10^3 = \frac{C_{DO-t_0} \cdot W_{t_0} + C_{DO}^u \cdot Q_{t_0} \cdot \Delta t}{W_{t_0} + Q_{t_0} \cdot \Delta t} \quad (2-2)$$

ただし、 C_{DO} : 下容器側の溶存酸素濃度(ppm)、 w_{DO} : 下容器内の溶存酸素の質量(g)、 W : 下容器内の水量(kg)、 C_{DO}^u : 上容器側の溶存酸素濃度(ppm)、 Q : 注入流の質量流量(kg/s)である。以後、特に断りが無い限り、上付きの u を添えた場合は上容器内の値を表し、上付きの添え字が無い場合は下容器内の値を表すものとする。また、下付きの添え字 t は時間を表し、 t_0 : 現在の値、 t_1 : 次の時間ステップの値である。計算結果は実測値を概ね再現できており、本実験系において希釈に伴う酸素収支が成り立っていることが確認できた。なお、初期水量を変えた別の実験の結果も (2-2) 式で再現できたことから、希釈挙動に及ぼす初期水量の影響は無いと考えられる。

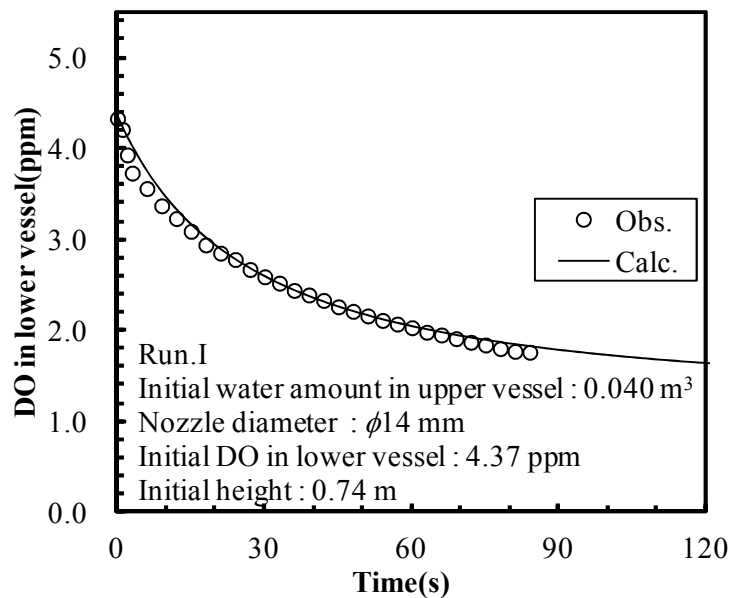


Fig. 2.9 Changes of DO in lower vessel (Run.I).

2.2.2.4. 注入中のガス吸収挙動

ベース条件として複数回実験した Run.C の DO 挙動を Fig. 2.10 に示す。注入開始後 10 秒あたりから DO が増加し、初期に急激に DO が増加した後、DO は一定値となる挙動を示した。注入流を大気遮断し、滝壺を生じさせなかった条件では DO がほとんど変化しなかったことを考慮すると、Run.C では滝壺の生成に伴って DO が急激に増加したと考えられる。また、同一条件で 5 回試行した際の注入末期の DO の標準偏差 σ は 0.063 ppm と小さく、概ね同じ DO 挙動が得られており、本実験装置の再現性は良好であることが確認できた。なお、別に調査した実験から、DO 計の分析遅

れ時間は3秒程度、応答速度は90%飽和値読み取りまで20秒程度であるが、注入初期のDO変化量は飽和値との差と比較すると小さいことから、注入開始直後にDOが停滞するのは混合遅れに起因すると考えられる。

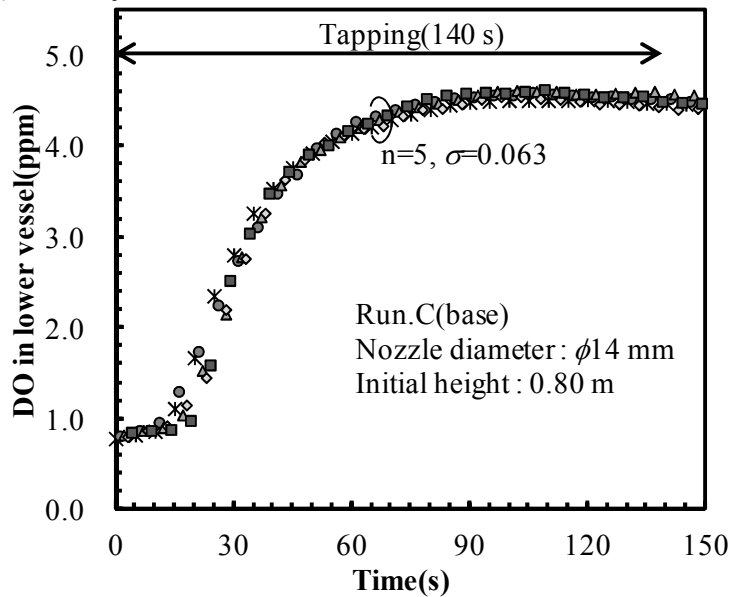


Fig. 2.10 Changes of DO in lower vessel during tapping (Run.C(base)).

2.2.2.5. 初期注入高さおよびノズル径の影響

初期注入高さを変えた Run.A から D の DO 挙動を Fig. 2.11 に、ノズル径を変えた Run.C および Run.E から G の DO 挙動を Fig. 2.12 に示す。初期注入高さが高い条件ほど注入初期のガス吸収速度が大きく、到達 DO も高い結果となった。この結果は、Chohら¹⁴⁾が報告した出鋼高さが高いほどガス吸収量も大きくなる結果を支持するものである。一方、ノズル径を変えた条件では、ノズル径が大きい条件ほど注入初期のガス吸収速度は大きかったが、ノズル径が小さい条件ほど到達 DO が高くなる結果となった。

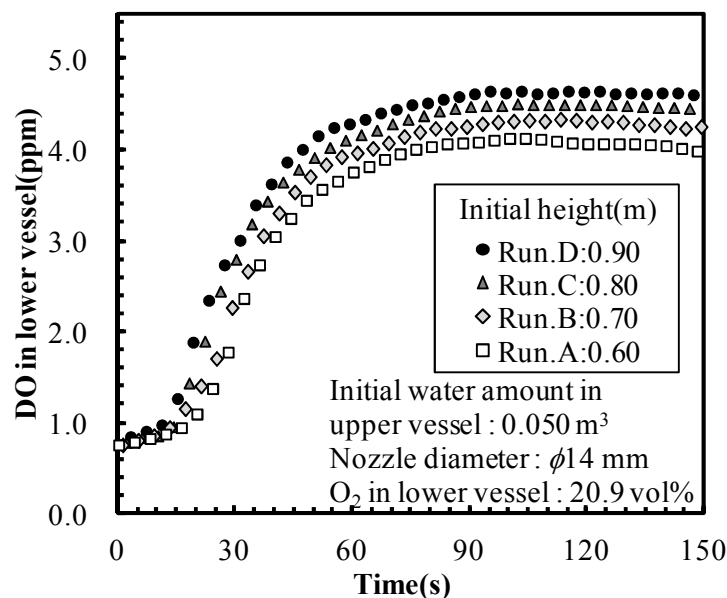


Fig. 2.11 Effect of initial height on changes in DO during tapping.

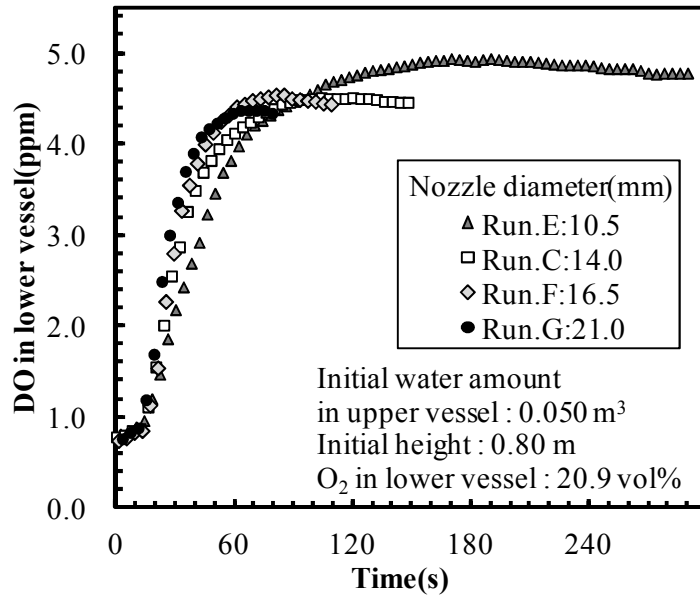


Fig. 2.12 Effect of nozzle diameter on changes in DO during tapping.

2.2.3. 考察

2.2.3.1. ガス吸収量の経時変化

下容器内の水量の経時変化が算出できると、注入中の上容器内の DO は一定であるから、注入速度と下容器内の DO の経時変化から(2-3)式、(2-4)式を使って酸素収支を検討できる。

$$w_{DO} = W \cdot C_{DO} \cdot 10^{-3} \quad (2-3)$$

$$w_{DO}^u = (W - w_i) \cdot C_{DO}^u \cdot 10^{-3} \quad (2-4)$$

ただし、 w_{DO}^u :上容器から流入した酸素量(g)、 w_i :下容器内の入置水量(kg)である。一例として、ベース条件 Run.C の酸素収支を Fig. 2.13 に示す。下容器内の全酸素量 w_{DO} と上容器内の水が起源である w_{DO}^u の差分が注入に伴って吸収された酸素を示す。下容器内の酸素量は時間経過とともに増加する傾向を示し、注入末期での内訳としては注入に伴って大気から吸収された酸素の割合が大きい結果であった。また、(2-5)式を使って算出した単位時間あたりの酸素吸収量を算出できる。

$$O_{ab.} = \frac{W_{t_1} \cdot C_{DO,t_1} - W_{t_0} \cdot C_{DO,t_0}}{t_1 - t_2} \cdot 10^{-3} \quad (2-5)$$

ただし、 $O_{ab.}$: 酸素吸収速度(g/s)、 t :時間(s)である。(2-3)~(2-5)式を用いて算出した Run.C の酸素吸収速度の経時変化を Fig. 2.14 に示す。Fig. 2.14 に示すように、注入初期は下容器内の酸素量は少ないものの容器内の水量も少ないため、酸素吸収量自体は大きく、中期から末期にかけて徐々に減少する傾向となり、これらの傾向は他の条件でも同様であった。

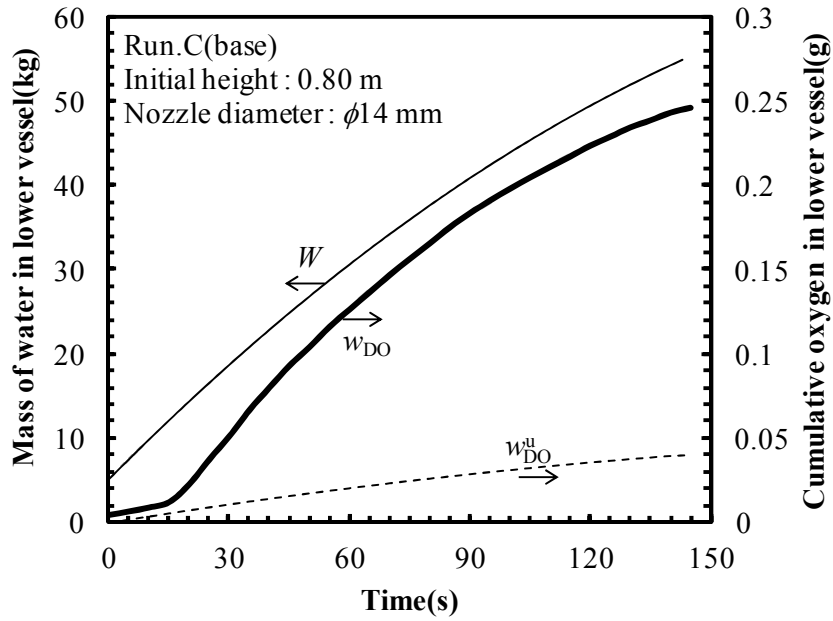


Fig. 2.13 Changes of cumulative oxygen in lower vessel (Run.C(base)).

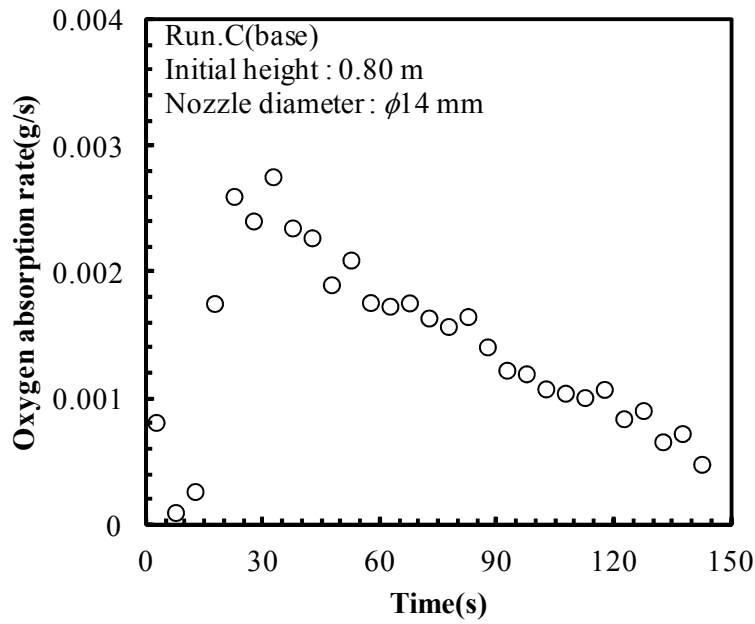


Fig. 2.14 Changes of oxygen absorption rate during tapping (Run.C(base)).

2.2.3.2. 希釈を考慮したガス吸収速度式

注入中の下容器には上容器から低 DO の水が流入するため、下容器の DO の変化速度を(2-6)式に示すように希釈を考慮する形で定式化した。

$$\frac{dC_{DO}}{dt} = \frac{Ak_O}{V_t} (C_{DO}^* - C_{DO}) - \frac{C_{DO}^u \cdot Q_t}{\rho \cdot V_t} \quad (2-6)$$

ただし、 Ak_O :吸ガス容量係数(m^3/s)、 V_t :下容器内の水の体積(m^3)、 ρ :水の密度(kg/m^3)である。

C_{D0}^* は飽和溶存酸素濃度であり、水温および酸素分圧により変化するが、本報では注入時の酸素吸収に伴う酸素分圧の変化は僅かであり、水温の変化は無いと仮定し、水温 293 K、酸素分圧 0.21 atm での $C_{D0}^*=8.80$ ppm として解析した。(2-6)式を用いて算出した吸ガス容量係数 Ak_O を Fig. 2.15 に示す。ここで、酸素-水系の吸ガス容量係数に関しては、Bin²⁸⁾により、複数の水モデルでの報告値^{17),29),30),31)}をもとに算出した(2-7)～(2-10)式に示す実験式が報告されている。

$$Ak_O = 0.13v_0^{1.7}d_0^{1.65}L_s^{0.5} \quad (2-7)^{28)}$$

$$\frac{Ak_O}{d_0^3} = 0.222(Fr_0')^{0.817} \left(\frac{g^2}{v_L}\right)^{1/3} \left(\frac{v_L^2}{d_0^3g}\right)^{0.2} \left(\frac{L_s}{d_0}\right)^{0.2} \quad (2-8)^{28)}$$

$$Ak_O = 4.28 \cdot 10^{-4} N_s^{0.71} d_0^{0.2} L_s^{0.2} \quad (2-9)^{28)}$$

$$Ak_O = 3.1 \cdot 10^{-4} N_s^{0.77} d_0^{0.1} L_s^{0.5} \quad (2-10)^{28)}$$

ここで、 d_0 :ノズル直径(m)、 L_s :注入流の長さ(m)、 Fr_0' :修正フルード数(= $Q^2/(gd_0^5)$)、 v_L :動粘度(m^2/s)、 N_s :注入に伴う動力(W)である。Fig. 2.15 にはこれらの式から求めた吸ガス容量係数 Ak_O を同時に示す。これらの式から求まる吸ガス容量係数 Ak_O は、容器内水量が一定となる循環系の実験装置において、注入に伴って生成する滝壺が十分に生成された定常状態での値である。本実験系はバッチ式の注入挙動を模擬しており、注入初期と末期では滝壺の生成状態も大きく変化するが、下容器内にある程度の水が満たされた注入中期から末期にかけて、吸ガス容量係数 Ak_O を実験式で再現できた。(2-7)式から(2-10)式までの違いは、ノズル径および注入流の長さといった装置形状、ならびに、修正フルード数もしくは注入に伴う動力で整理するかの違いである。本報では、ノズル径および注入流の長さが本実験系に近く、実験結果を良く再現できる(2-10)式を用い、実験で得た Ak_O を計算値で除した値で整理して吸ガス挙動をより詳細に検討する。一例として、Run.C の Ak_O を(2-10)式で求めた Ak_O で除して求めた $Ak_{O,obs}/Ak_{O,calc}$ の経時変化を Fig. 2.16 に示す。Fig. 2.16 に示すように注入中の吸ガス容量挙動は、 $Ak_{O,obs}/Ak_{O,calc}$ が急激に増加する領域、増加速度が緩やかになる領域、一定となる領域に分けられ、これらの領域を滝壺の生成に応じて、I:成長期、II:遷移期、III:安定期と大きく3つの領域に分類した。3つの領域における代表的な下容器内の様子を Fig. 2.17 に示す。この傾向は初期注入高さやノズル径に関わらず同様に見られた。吸ガス容量係数は気液界面積と物質移動係数の積であり、気液界面積に大きく影響する気泡の生成挙動に着目すると、I:成長期では下容器全体に気泡が広がる状態であると考えられる。II:遷移期では、水面が高くなったことで下容器全体に広がっていた気泡が注入流直下に集まって気泡柱を形成しており、I:成長期とII:遷移期の境は気泡柱の生成挙動が関与していると考えられる。また、III:安定期では、気泡柱の成長が飽和する領域であると考えられる。ここで、II:遷移期からIII:安定期に変わる時間を T_c for Ak_O と定義し、以後の考察に用いることにする。

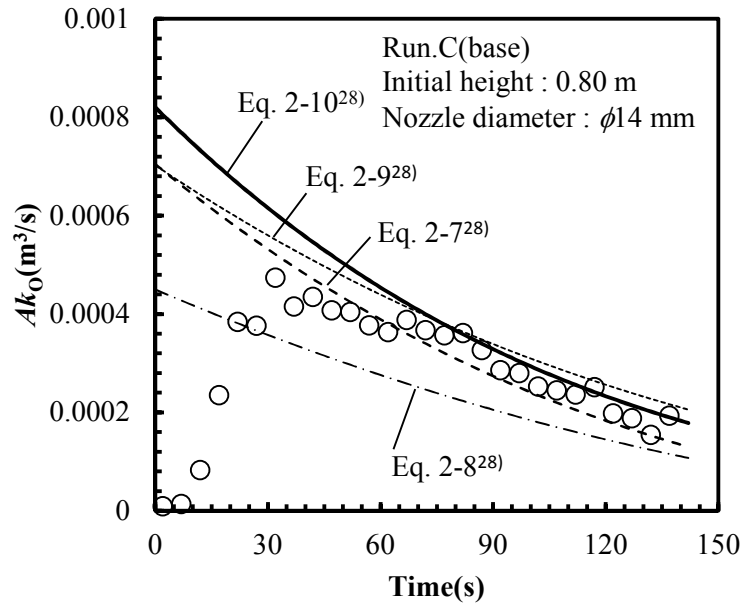


Fig. 2.15 Changes of Ak_O during tapping (Run.C(base)).

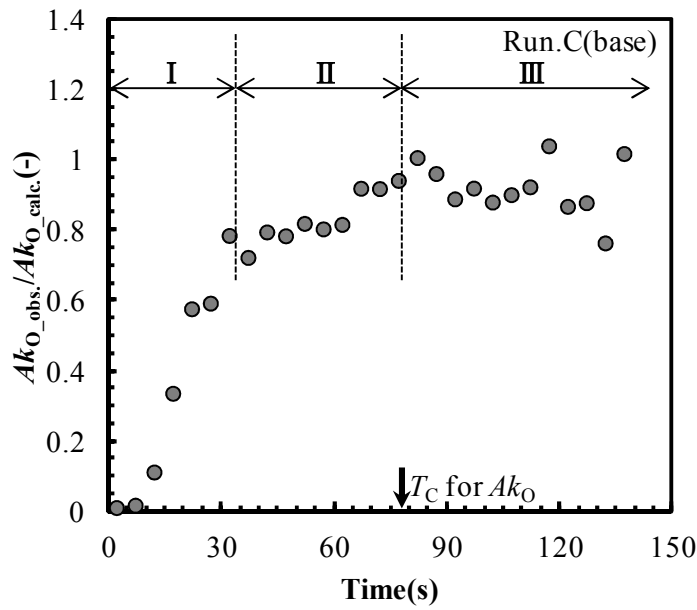


Fig. 2.16 Changes in $Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.}$ during tapping (Run.C(base)).

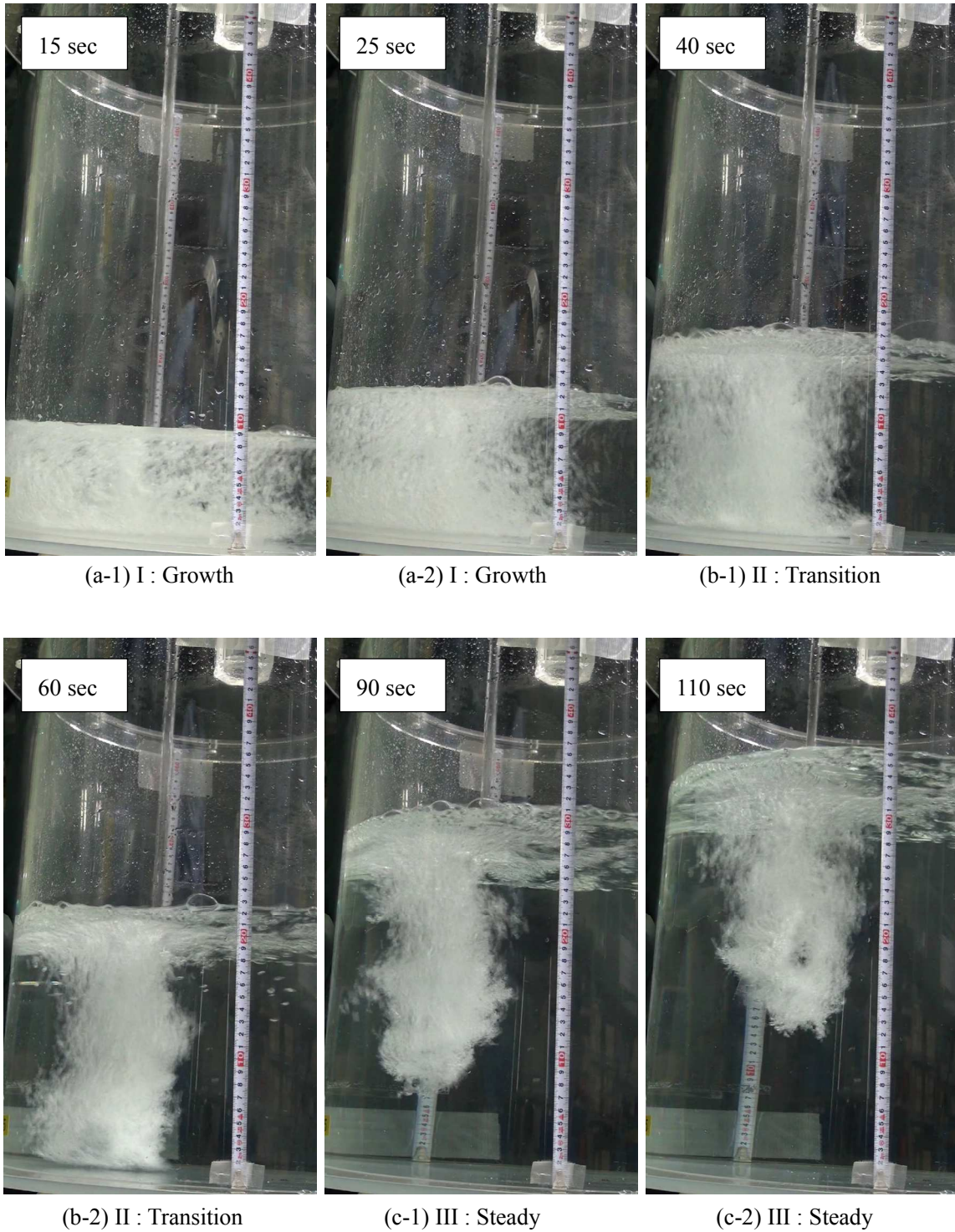


Fig. 2.17 Photos in lower vessel (Run.C(base)).

2.2.3.3. 注入に伴う気泡到達深さ

注入中の滝壺の様子を撮影した動画から求めた注入に伴う気泡到達深さ H_{p_obs} を(2-11)式に示す実験式²⁸⁾とともに Fig. 2.18 に実線で示す。Fig. 2.18 中の白丸は画像解析から求めた気泡到達深さの実測値であり、破線は(2-1)式で求めた注入速度から求めた下容器の水面高さである。

$$H_p = 1.20v_s^{0.77}d_0^{0.625}L_s^{-0.094} \quad (2-11)^{28)}$$

ここで、 H_p :水面からの気泡到達深さ(m)、 v_s :水面位置における注入速度(m/s)である。注入初期は容器内の水量が少ないため注入に伴う気泡は容器底部に到達する。注入中期から末期に差し掛かると気泡先端が容器底部から離れ、この時の時間を T_C for bubbles と定義する。 T_C for bubbles は容器内の浴深と実験式で求めた気泡到達深さの交差する時間と概ね一致した。ここで T_C for Ak_0 と T_C for bubbles を比較した図を Fig. 2.19 に示す。Fig. 2.19 に示した黒丸は初期注入高さ、白丸はノズル径を変更した条件であるが、 T_C for Ak_0 と T_C for bubbles は条件の違いに関わらず一致しており、これは注入に伴う吸ガス挙動が容器内の滝壺生成挙動に強く相関していることを示している。

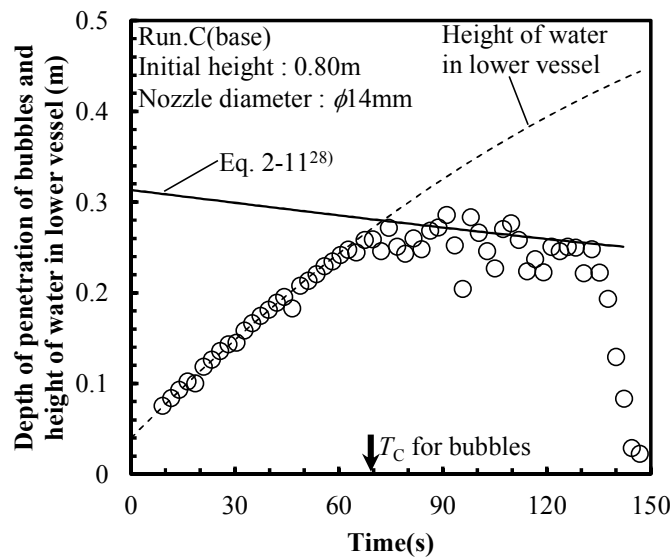


Fig. 2.18 Changes in depth of penetration of bubbles during tapping (Run.C(base)).

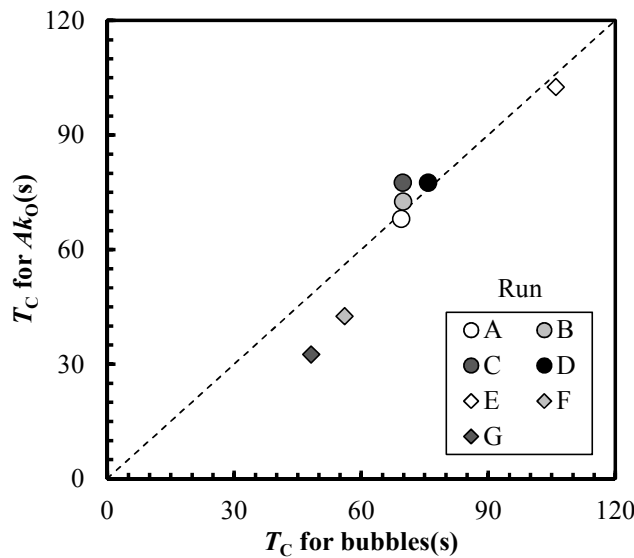


Fig. 2.19 Relation between critical time for bubbles and Ak_0 .

2.2.3.4. 気泡到達深さをを用いた注入中の吸ガス挙動の定式化

気泡到達深さを(2-11)式による計算値で除した $H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$ と $Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.}$ の関係を Fig. 2.20 に示す。上記した方法で実験結果を整理することで、初期注入高さやノズル径に関わらず全ての実験結果を統一的に説明することができた。ここで、 $Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.}$ が 0.80、1.00 に達する位置で領域を分け、その時の $H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$ をそれぞれ 0.50、0.85 に対応させる。 $H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$ は常に 1.00 以下であり、気泡先端が容器底部から離れるまでの間、 $H_{p_obs.}$ は容器内の水位と同じとみなせるため、(12)式から(14)式に示すように $Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.}$ を $H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$ で定式化することで、注入中の吸ガス挙動を全領域に渡って表すことができるようになる。

I : Growth ($0 < H_{p_obs.}/H_{p_calc.} < 0.5$)

$$Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.} = 15.53(H_{p_obs.}/H_{p_calc.})^{4.19} \quad (2-12)$$

II : Transition ($0.5 \leq H_{p_obs.}/H_{p_calc.} < 0.85$)

$$Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.} = 1.05(H_{p_obs.}/H_{p_calc.})^{0.31} \quad (2-13)$$

III : Steady ($0.85 \leq H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$)

$$Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.} = 1.00 \quad (2-14)$$

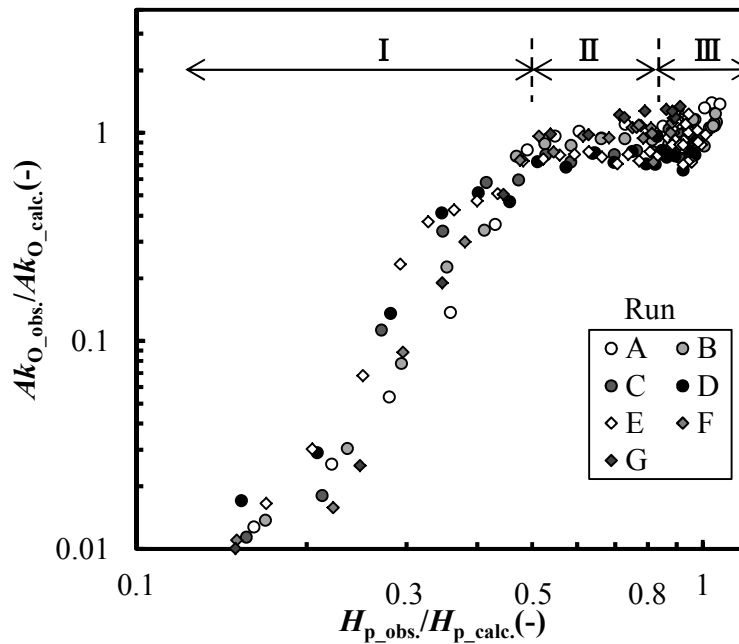


Fig. 2.20 Relation between $H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$ and $Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.}$.

Fig. 2.21 および Fig. 2.22 には(2-12)式から(2-14)式を用いて算出した Ak_O を(2-6)式に代入して求めたDOの経時変化を示す。ただし、容器内の水量は(2-1)式、 $Ak_{O_calc.}$ は(2-7)式、 $H_{p_calc.}$ は(2-11)式を用いて求めた。初期注入高さが高く、ノズル径が大きい条件ほど初期のガス吸収速度が大きく、初期注入高さが高く、ノズル径が小さい条件ほど到達DOが高い結果が再現できており、気泡生成挙動に着目した吸ガス挙動解析が妥当であることが示された。一方で、ノズル径が大きい条件のガス吸収挙動に関しては計算結果のほうがガス吸収量を少なく見積もる傾向であった。本報では Ak_O を算出する際に d_0 が0.1乗で反映される(2-10)式を用いたが、報告されている(2-7)～(2-10)式における Ak_O に対する d_0 の冪指数は-1.89～1.65と幅広く、ガス吸収挙動に及ぼすノズル径の影響に関しては今後の検討が必要な課題であると考えられる。

本研究では水-酸素系での吸ガス挙動を滝壺生成挙動と関連付けることで、注入中の吸ガス挙動を概ね再現できた。取り扱う系が溶鋼-窒素もしくは溶鋼-酸素となった場合であっても、気液界面からのガス吸収というメカニズム自体は変わらないため、本研究で得られた知見ならびに注入流に関する既往の知見¹⁰⁾をもとに溶鋼系での滝壺生成挙動ならびに吸ガス容量係数を評価することで、実操業における転炉出鋼時のガス吸収挙動を再現できると考えられる。溶鋼系では温度の影響が大きく表れ、測定や可視化の課題も多いことから調査は困難であるが、近年高精度化ならびに大規模化した数値解析が注入流への解析にも適用されてきており³²⁾、数値解析と溶鋼系での実験調査を重ねることで、未解明の部分が多い転炉出鋼時のガス吸収挙動が明らかにされていくことが期待される。

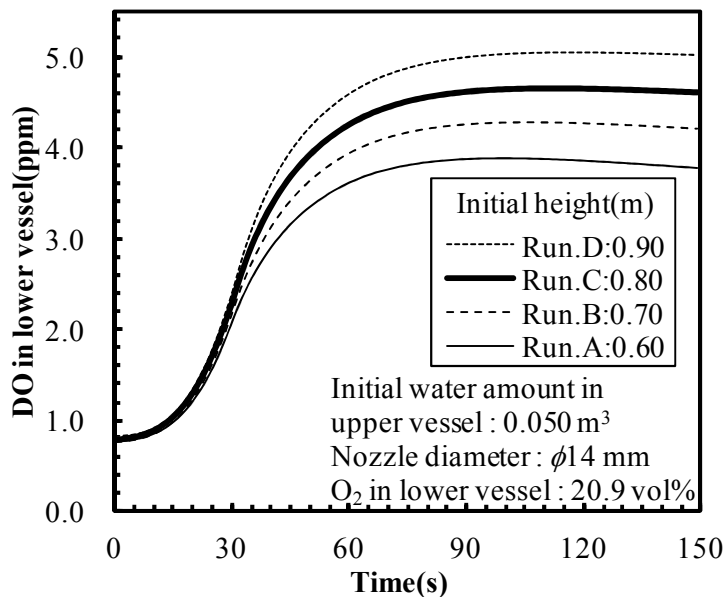


Fig. 2.21 Effect of initial height on calculated DO during tapping.

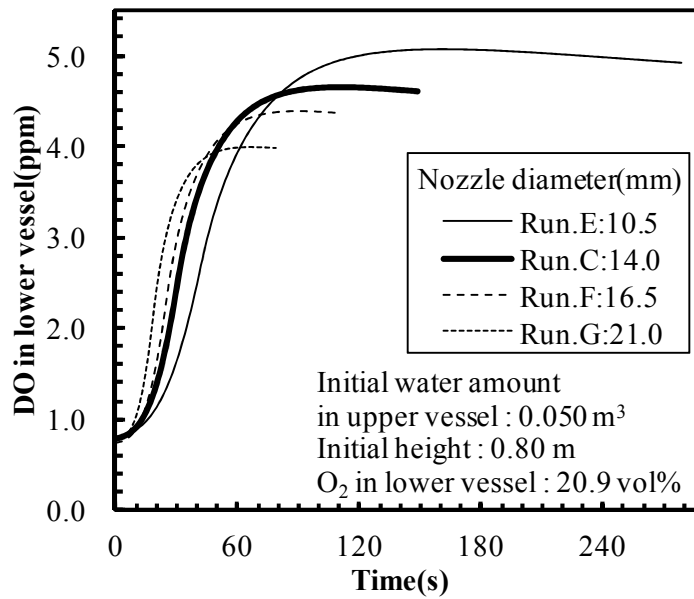


Fig. 2.22 Effect of nozzle diameter on calculated DO during tapping.

2.2.4. 小括

転炉出鋼を模擬した水モデルを用い、容器内の水中溶存ガス濃度を連続測定することで注入中のガス吸収速度を算出し、注入時のガス吸収挙動に及ぼす諸因子の影響を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 注入時のガス吸収挙動は、希釈を考慮した吸ガス速度式で整理できた。また、実験結果から求めた吸ガス容量係数は注入初期に極大値を示し、容器内の浴深が深くなる注入中期から末期にかけて、既往の実験式で再現できた。
- (2) 注入時のガス吸収挙動は容器内の水量および容器内に生成される滝壺生成挙動と密接に関係しており、滝壺の生成に応じて、I:成長期、II:遷移期、III:安定期と3つの領域に分類して整理できた。
- (3) 初期注入高さやノズル径に関わらず、注入時のガス吸収挙動は $H_{p_obs.}/H_{p_calc.}$ と $Ak_{O_obs.}/Ak_{O_calc.}$ によって整理できた。また、これらの関係を使うことで実験結果を概ね再現でき、気泡生成挙動に着目した吸ガス挙動解析が妥当であることが示された。

2.3. 注入時のガス吸収挙動に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響

転炉出鋼を模擬した水モデルを用い、ガス濃度が異なる条件における注入時のガス吸収速度を調査した。実験結果をもとに、滝壺周囲の酸素濃度挙動を推定する物質収支モデルを構築し、数値計算結果と比較することで容器内のガス流入出挙動を検討した。

2.3.1. 実験方法

予め溶存酸素(Dissolved oxygen、以下 DO)を低減した水を使って注入流を作り、転炉から取鍋に出鋼する際の溶鉄-窒素系のガス吸収挙動を We 数($= \rho u^2 L / \sigma$)を揃えた水-酸素系の模型実験で再現した。ここで、 ρ :流体の密度、 u :流体の速度、 L :代表長さ、 σ :表面張力である。We 数は慣性力と表面張力の比を表す無次元数であり、We 数を揃えることで液滴や気泡の形成といった界面現象を検討できる。溶鉄-窒素系と水-酸素系では温度や圧力といった条件が異なるものの、滝壺の生成および浴内に巻き込まれたガスが液体に吸収される反応のうち物質移動に関わる領域の挙動自体は系やサイズに依存しないと考えられる。容器内に注入される水は主に滝壺部で酸素を含むガスを巻込むことで DO が増加するため、注入中の DO 測定実験を通して、転炉出鋼時の吸窒挙動に及ぼすガス成分の影響を検討できる。前節では、この水モデルを用いて注入高さやノズル径がガス吸収速度に及ぼす影響を調査し、希釈を考慮した吸ガス速度式で定式化した。しかしながら、前節は大気雰囲気での実験であり、容器内ガス濃度を変えた条件でもこの手法が適用できるかどうか確認できていない。そこで、容器内ガス濃度を変えた条件での DO 挙動を調査して吸ガス速度式の適用可否を検討した上で、さらに注入時に希釈ガスを導入することによりガス中酸素濃度を経時的に変化させた条件での DO 挙動を解析した。

2.3.1.1. 転炉出鋼模擬水モデル

Fig. 2.23 に示すように、転炉を模擬した容器を上部に、取鍋を模擬した容器を下部に配置した水モデルを構築した。上容器の底部に設けたノズルおよびバルブを介して、上容器内の水を下容器に注入可能である。上下容器は同一中心軸上にあり、ノズルならびに注入流の落下位置は上下容器の中心から内径の 1/4 だけ離れた位置である。本実験の装置条件を Table 2.3 に示す。溶鉄を模擬した水の量は上下容器合わせて 0.055 m³ であり、初期状態では上容器に 0.050 m³、下容器に 0.005 m³ 保持し、初期注入高さ(下容器内の水面からノズル下端までの距離)を 0.80 m に固定した。内径 $\phi 14$ mm のノズルを介して上容器から下容器に注入する際、両容器内に設置した溶存酸素計(TOA DKK 製、DO-31P、以下 DO 計)で DO を 1 秒毎に連続測定した。飽和 DO は水温に影響されることから、水温は 293 \pm 1 K に調整した。また、下容器内のガス中酸素濃度を酸素濃度計(泰榮電器製、OM-25MF、以下 O₂ 計)で連続測定した。雰囲気は 1 atm の大気下を基本としたが、下容器内ガスの初期酸素分圧を調整する場合には、上下容器間の空間を密閉し、空気の進入を遮断した状態で雰囲気調整用アルゴンガスを導入した。雰囲気調整用アルゴンガスの導入中、この密閉空間を大気圧に対してわずかにプラス圧を維持することにより、空気の侵入を防いだ。注入中に希釈用アルゴンガスを吹き込む際は、注入流が通過可能なように中央部が開いているリングを下容器上部に取り付け、そのリングの円周方向に均等に 4 分割した位置に取り付けた内径 $\phi 10$ mm ノズルから鉛直下向きにアルゴンガスを吹き込んだ。

実験条件を Table 2.4 に示す。下容器内の初期ガス中酸素分圧が注入挙動に及ぼす影響を検討するため、Run.J、Run.K および Run.L のガス中酸素濃度をそれぞれ 20.9、11.0、および、4.0 vol%に設定し、DO 挙動を調査した。また、注入中の希釈アルゴンガス吹き込みの影響を検討する為、Run.M では大気雰囲気にてリングに取り付けたノズル 4 箇所からアルゴンガスを 0.0005 m³/s 吹き込み、Run.N は予め下容器内をアルゴンガスで置換した状態から同様にアルゴンガスを吹き込んだ。なお、大気圧は水蒸気圧にも影響を受けるが、気温が 30℃での飽和水蒸気圧を 4250 Pa、気温 15℃での飽和水蒸気圧を 1700 Pa と考えると、大気圧は水蒸気圧によって 3%程度変化する可能性が考えられる。

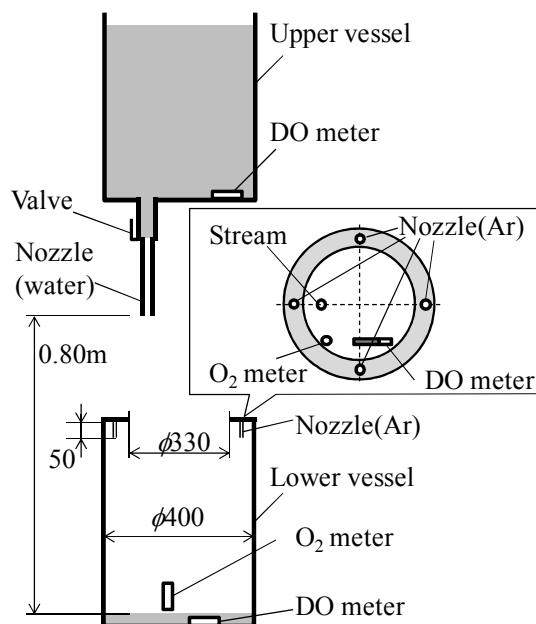


Fig. 2.23 Experimental apparatus.

Table 2.3 Experimental settings.

Item	Setting
System	Water-oxygen
Volume of water	0.050+0.005 m ³
Initial height (from water surface to tip of nozzle)	0.80 m
Diameter of vessel	φ400 mm
Diameter of nozzle	φ14 mm
Initial DO _{upper} and DO _{lower}	< 0.80 ppm
Temperature of water	293 ± 1 K
Atmosphere	Air + Ar, 1 atm (O ₂ =1 ~ 20.9 vol%)

Table 2.4 Experimental conditions.

Run	J	K	L	M	N
Atmosphere	Open	Close		Open	
Ar replacement		—			Done
Ar flow rate (Nm ³ /s)		—		0.0005	
O ₂ in vessel (vol%)	20.9	11	4	20.4 → 5	<1 → 5

2.3.1.2. 実験手順

予め、上下容器に所定量の水を満し、所定の水温に調整するとともに、水中にアルゴンガスを吹込んで DO を 0.80 ppm まで低下させた。注入を開始する前に下容器内ガスの酸素濃度を所定の値に調整した後、上容器底部のバルブを開けて注入を開始し、上容器の水が無くなるまで DO を連続測定した。下容器内の設定ガス中酸素濃度を調整する際は、両容器間の密閉空間の酸素濃度が一定値になることを O₂ 計で確認した後に水の注入を開始した。なお、注入中において、下容器内の実測ガス中酸素濃度(後述する Region 2 の酸素濃度)を測定する際は、O₂ 計本体から分離させたセンサ部を下容器内に導入し、水平方向の位置は固定したまま水面の上昇に合わせてセンサ部を上昇させ、測定位置が常に水面上約 40 mm になるように調整した。また、Run.J、M および N の条件において、下容器内の水量が 0.020、0.030、0.040、0.050 m³ となるタイミングで水面下約 50 mm 位置から注入流に巻き込まれた滝壺ガスを採取し、滝壺ガス中酸素濃度(後述する Region 1 の酸素濃度)を測定した。

2.3.1.3. ガス吸収速度式

前節において、雰囲気ガス濃度が一定の条件で、注入中のガス吸収速度は、(2-6)式に示す希釈を考慮した形式の速度式で表せること、注入中の吸ガス容量係数 Ak_O を(2-12)式から(2-14)式までの関係式を用いて算出することができることを明らかにした。ただし、容器内の水量は(2-1)式、 $Ak_{O_calc.}$ は(2-10)式、 $H_{p_calc.}$ は(2-11)式を用いて求めた。本報では同様の手法を用いて注入中の DO 挙動を解析し、ガス中酸素濃度を変えた条件であっても(2-6)式が適用できるかを確認するとともに、注入中に下容器内に希釈ガスを導入することによりガス中酸素濃度を時間変化させた際の DO 挙動を解析した。

$$\frac{dC_{DO}}{dt} = \frac{Ak_O}{V_t} (C_{DO}^* - C_{DO}) - \frac{C_{DO}^u \cdot Q_t}{\rho \cdot V_t} \quad (2-6)$$

I : Growth ($0 < H_{p_obs.} / H_{p_calc.} < 0.5$)

$$Ak_{O_obs.} / Ak_{O_calc.} = 15.53 (H_{p_obs.} / H_{p_calc.})^{4.19} \quad (2-12)$$

II : Transition ($0.5 \leq H_{p_obs.} / H_{p_calc.} < 0.85$)

$$Ak_{O_obs.} / Ak_{O_calc.} = 1.05 (H_{p_obs.} / H_{p_calc.})^{0.31} \quad (2-13)$$

III : Steady ($0.85 \leq H_{p_obs.} / H_{p_calc.}$)

$$Ak_{O_obs.} / Ak_{O_calc.} = 1.00 \quad (2-14)$$

$$v_0 = \sqrt{2gh} \quad (2-1)$$

$$Ak_O = 3.1 \cdot 10^{-4} N_s^{0.77} d_0^{0.1} L_s^{0.5} \quad (2-10)$$

$$H_p = 1.20 v_s^{0.77} d_0^{0.625} L_s^{-0.094} \quad (2-11)$$

ただし、 C_{DO} :下容器側の溶存酸素濃度(ppm)、 Ak_0 :吸ガス容量係数(m^3/s)、 V :下容器内の水の体積(m^3)、 Q :注入流の質量流量(kg/s)、 ρ :水の密度(kg/m^3)、 C_{DO}^u :上容器側の溶存酸素濃度(ppm)であり、右肩の*は飽和状態を示す。上付きの添え字が無い場合は下容器内の値を表し、上付きの u を添えた場合は上容器内の値を表すものとする。また、下付きの添え字 t は時間を表す。また、 H_p :水面からの気泡到達深さ(m)、 v_0 :ノズル取付位置での注入流速(m/s)、 g :重力加速度($=9.81m/s^2$)、 h :上容器側のノズル取付位置と上容器の水面との間の鉛直方向距離(m)、 N_s :注入に伴う動力(N)、 d_0 :ノズル直径(m)、 L_s :注入流の長さ(m)、 v_s :水面位置での注入速度(m/s)である。

2.3.2. 実験結果

2.3.2.1. ガス中酸素濃度の影響

下容器内の設定ガス中酸素濃度を変えて調査した Run.J から L の注入中の下容器内の実測ガス中酸素濃度および滝壺ガス中酸素濃度の経時変化を Fig. 2.24 に示す。大気中での実験である Run.J、周囲からの空気の進入を遮断することで下容器内の設定ガス中酸素濃度を調整した Run.K と L の何れにおいても、注入中のガス中酸素濃度の変化は観察されなかった。また、Run.J において、滝壺ガス中酸素濃度の変化も見られないことから、気泡からのガス吸収に伴う酸素濃度変化は僅かであり、Run.K および L に関しても滝壺部で巻き込まれた滝壺ガス中の酸素濃度は下容器内の実測ガス中酸素濃度とほぼ同じと見なして良いと考えられる。

そこで、滝壺ガスの酸素濃度を(2-6)式に代入し DO の計算値を求めた。ここで、(2-6)式中の飽和 DO 濃度は水に溶解できる酸素濃度であり、ヘンリーの法則に従ってガス中の酸素分圧に比例することに加え、水温や溶存塩類濃度に影響を受ける。下容器内の実測ガス中酸素濃度 20.9、11.0、4.0 vol%を酸素分圧に換算し、水温を 293 K、溶存塩類濃度を 0 mg/L とし、測定位置での水圧および水蒸気圧を無視してヘンリーの法則に基づき計算するとそれぞれ $C_{DO}^* = 8.80, 4.64, 1.69$ ppm が得られる。これらを(2-6)式に代入して得た計算結果を Fig. 2.25 に示すが、DO 測定値と良く一致した。以上から、下容器内の設定ガス中酸素濃度を変えた条件でも(2-6)式の適用が可能であると考えられる。

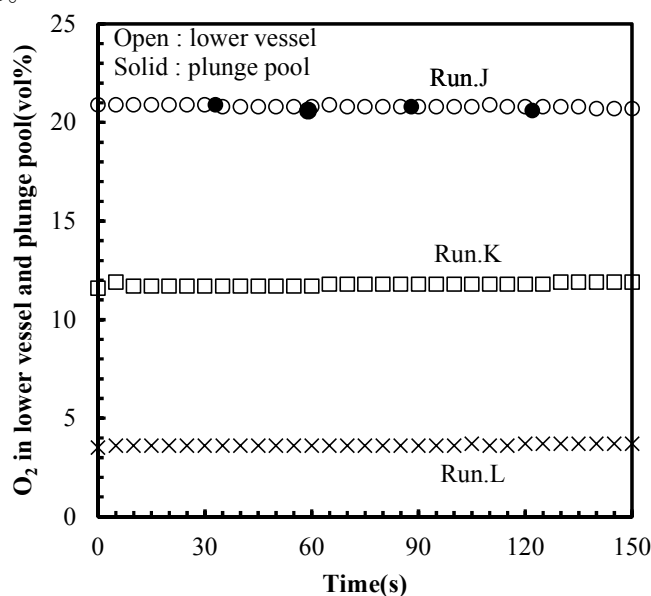


Fig. 2.24 Changes of O₂ in lower vessel and plunge pool during tapping (Run.J~L).

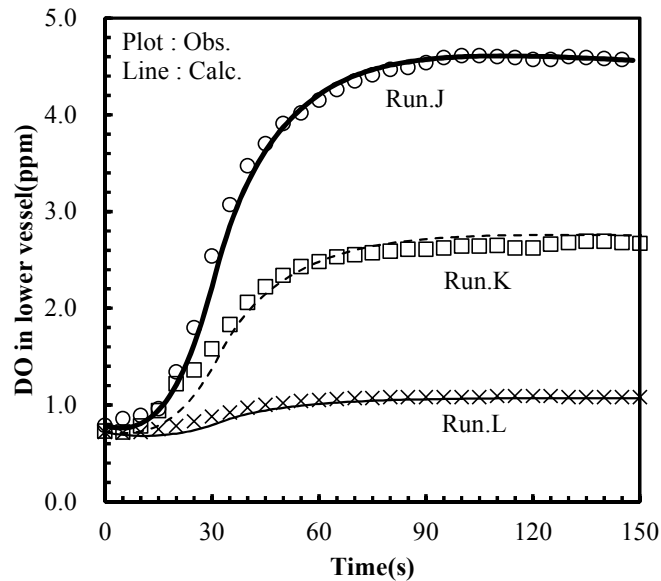


Fig. 2.25 Changes of DO in lower vessel during tapping (Run.J~L).

2.3.2.2. アルゴンガス吹込み条件

注入中にリングに取り付けたノズルから希釈用アルゴンガスを吹込んだ Run.M および N の下容器内の実測ガス中酸素濃度および滝壺ガス中酸素濃度を Run.J の結果と合わせて Fig. 2.26 に示す。Fig. 2.26 には、Run.M および N の DO 測定値から逆算して求めた滝壺ガス中酸素濃度の計算値を破線で示す。Run.M では注入開始時に 20.4 vol%であった下容器内の実測ガス中酸素濃度が時間経過と共に徐々に低下し、注入末期には 5 vol%まで低下した。また、予め下容器内をアルゴン置換した Run.N では注入開始時には 1 vol%未満であった下容器内の実測ガス中酸素濃度が時間経過とともに徐々に増加し、注入末期には 5 vol%まで増加した。空気とアルゴンの密度はそれぞれ 1.29、1.78 kg/m³(273 K、1 atm)であり、アルゴンは空気よりも重い、下容器内で混合された空気とアルゴンの混合ガスの一部は下容器上部から排出される一方で、注入流に随伴して空気が下容器内に流入する。注入末期は下容器のほとんどが水で満たされ、Run.M と N はノズルから吹込むアルゴン流量が同じであるため、注入末期の下容器内のガス中酸素濃度は近い値になったと考えられる。一方、Run.M と N の滝壺ガス中酸素濃度の挙動は Run.J と異なり、時間経過とともに下容器内の実測ガス中酸素分圧よりも高くなる挙動を示した。このことから、滝壺ガスには下容器内のガスが多く含まれるものの、注入流に随伴して容器外の空気が流入していることが示唆される。また、DO 測定値から求めたガス吸収サイトでの酸素濃度は下容器内の実測ガス中酸素濃度よりも高く、注入流近傍のガス中酸素濃度に近かった。Run.M および N の注入中の DO 挙動を Fig. 2.27 に示す。Fig. 2.27 には、ヘンリーの法則が成り立つとして実測した下容器内のガス中酸素濃度から飽和 DO を与えた条件で算出した DO の計算値を細線で示した。また、後述する酸素濃度推定手法で求めた滝壺ガス中酸素濃度から飽和 DO を与えて算出した計算 DO を太線として合わせて示す。実測した下容器内の実測ガス中酸素濃度をもとに再現した DO の計算値(細線)は、Run.M、N の両者ともに実測した DO 挙動よりも低くなる傾向となったが、注入流周囲のガス中酸素分圧をもとに再現した DO の計算値(太線)は実測した DO 挙動を概ね再現できた。これらの結果から、ガス濃度が変化する条件で注入中のガス吸収挙動を検討するには、主なガス吸収サイトと考え

られる滝壺、もしくは滝壺に巻き込まれるガスが存在する注入流周囲のガス濃度を把握する必要があることが分かった。

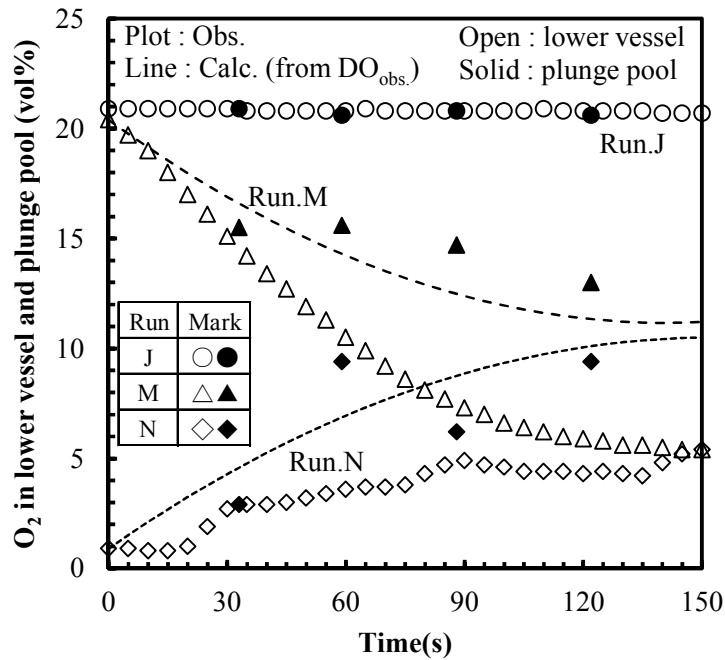


Fig. 2.26 Changes of O₂ in lower vessel and plunge pool during tapping (Run.J,M,N).

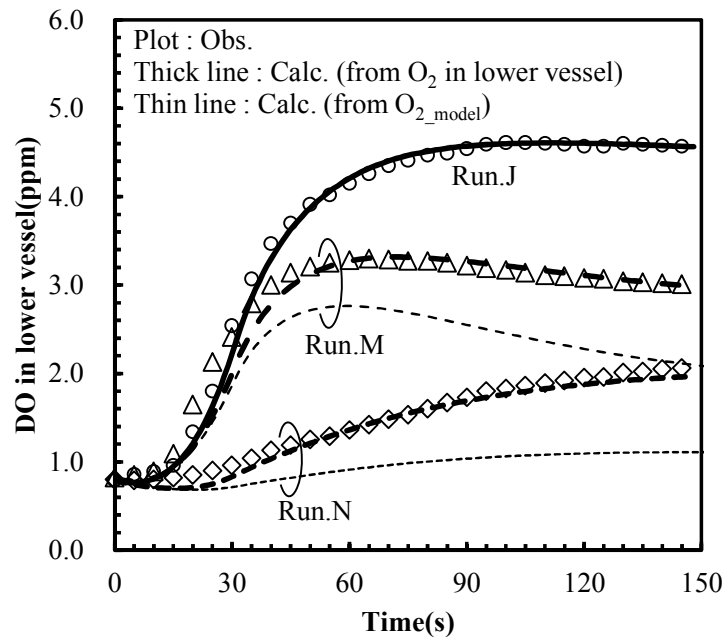


Fig. 2.27 Changes of DO in lower vessel during tapping (Run.J,M,N).

2.3.3. 考察

注入に伴うガス吸収挙動を考える場合、滝壺周囲を含む容器内のガス濃度を見積もることはガス吸収現象を正しく理解する上で非常に重要である。注入時は、注入流に巻き込まれる形で容器外の空気が下容器内に流入するとともに、注入に伴う下容器内の液面高さ上昇によって下容器内のガスが押し出されて雰囲気へ排出される。また、不活性ガスを吹き込む条件では、下容器内に吹き込んだガスの分だけ下容器内のガスが下容器外へ排出される。さらに、下容器内に不活性ガスを導入する条件では、注入流に巻き込まれるガス成分に不活性ガスが加わるためガス吸収挙動はより複雑になる。この時、水モデルにおいては滝壺に巻き込まれるガスを採取して分析することもできるが、実操業を想定した場合、巻き込まれたガスの採取はおろか注入流周囲のガスを採取することも極めて難しい。そこで、数値計算を用いてアルゴンガスを吹き込む条件で容器内のガス流れを可視化するとともに、水モデルにおいてアルゴンガスを吹き込む条件での容器内のガス中酸素濃度を検討できる簡便な推定手法を構築した。

2.3.3.1. アルゴンガス吹き込み時の容器内ガス流れ

酸素濃度推定手法を構築するにあたり、数値解析に有用な種々の機能のライブラリで構成される CFD プラットフォームである OpenFOAM³³⁾を用いて、注入時の下容器内およびその上部領域でのガス流れを可視化した。注入現象は液相中にガスが巻き込まれる現象であることから、Volume of Fluid 法による混相流ソルバである compressibleInterFoam を用いた非定常解析を行った。支配方程式を(2-15)式から(2-21)式に示す。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2-15)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \Theta + f_{st} + \rho \mathbf{g} \quad (2-16)$$

$$\frac{\partial \rho T}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} T - \nabla \cdot \alpha \nabla T + \left(\nabla \cdot (\mathbf{u} P) + \frac{\partial \rho K_e}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} K_e) \right) \cdot \left(\frac{F}{C_{v,l}} + \frac{1-F}{C_{v,g}} \right) = 0 \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (F \mathbf{u}) = 0 \quad (2-18)$$

$$\rho = \rho_l F + \rho_g (1 - F) \quad (2-19)$$

$$\rho_l = \text{const.} \quad (2-20)$$

$$\rho_g = M \cdot P / (RT) \quad (2-21)$$

ここで、 ρ : 密度(kg/m³)、 \mathbf{u} : 流速(m/s)、 P : 圧力(Pa)、 Θ : 粘性応力(kg/(m²・s²))、 f_{st} : 表面張力項(kg/(m²・s²))、 T : 温度(K)、 α : 熱拡散率(m²/s)、 K_e : 運動エネルギー(=1/2・| \mathbf{u} |²)、 F : 流体の void 率(-)、 C_v : 定容比熱(J/(kg・K))、 M : 気体の分子量(kg/mol)、 R : 気体定数(J/(mol・K))であり、添え字の l, g はそれぞれ液相、気相を示す。なお、ポスト処理にはオープンソースの可視化プログラムである ParaView 5.0.1³⁴⁾を用いた。

解析条件を Table 2.5、境界条件を Table 2.6、各条件の境界および計算格子を Fig. 2.28 に示す。計算格子は下容器および上容器底部までの空間を対象とした。これまでも注入流を CFD で解析した例^{32,35)}が報告されているが、注入流へのガス巻き込みの再現と計算負荷を勘案し、注入流周囲の格子サイズを 2.5 mm とし、格子数は 1,160,549 とした。解析は Run.M,N の条件を再現した水-アルゴン系とし、リングに取り付けたノズル 4 箇所(Inlet2)からアルゴンガスを 0.0005 m³/s で吹込む状況を再現した。注入流を流入させる境界条件として、(2-1)式から求まる上容器からの水の流速をもとにノズル(Inlet1)から供給する水の流速を時間変化させて与えた。

計算結果の例として、下容器内の水量が 0.030 m³となる注入開始後 58 秒時点での流速ベクトル分布を Fig. 2.29 に示す。下容器内のガスの平均流速は 0.10 m/s 程度で、注入流周囲のガスが引き込まれるように注入流に向けて流れており、下容器外からの空気が滝壺周囲に供給される様子が判明した。一方、注入流と中心線を挟んで反対側には下容器から上向きのベクトルが見られる。また、容器内は注入流およびリングに取り付けたノズルから吹込んだアルゴンガスによって複雑な流れが形成されており、滝壺近傍とその周囲では絶えずガスの循環が生じていることが分かった。Fig. 2.30 に示すように、リング設置位置の水平断面におけるガス流速の垂直成分(U_y)に着目すると、注入流近傍は下向き流れが生じているが、その強い下向きの流れは注入流に近い部分に限られていることが分かった。一方、注入流から離れたリングに近い部分では上向き、すなわち下容器からガスが流出する流れが生じており、下容器内のガスの流入と流出が連続的に起こっていることが分かった。また、Fig. 2.31 に示すように液面から 30 mm 位置での水平方向のガス流速(U_{xz})に着目すると、滝壺から離れた位置でも比較的大きな流速が得られており、下容器内でガスが混合されていることが分かった。

Table 2.5 Simulation settings.

Item	Setting
Solver	OpenFOAM 2.3.1 compressibleInterFoam
Time marching	Euler explicit
Convection term scheme	Upwind method
Temperature	293 K
Fluid density	Liquid:1000 kg/m ³ , Gas:1.78 kg/m ³
Fluid viscosity	Liquid:0.854 mPa·s, Gas:0.0184 mPa·s
Surface tension	0.06 N/m

Table 2.6 Boundary conditions.

	Pressure	Velocity	Liquid ratio
Inlet1	zero gradient	fixed value	1
Inlet2	zero gradient	fixed value	0
Outlet	fixed value	zero gradient	zero gradient
Wall	fixed value	no slip	zero gradient

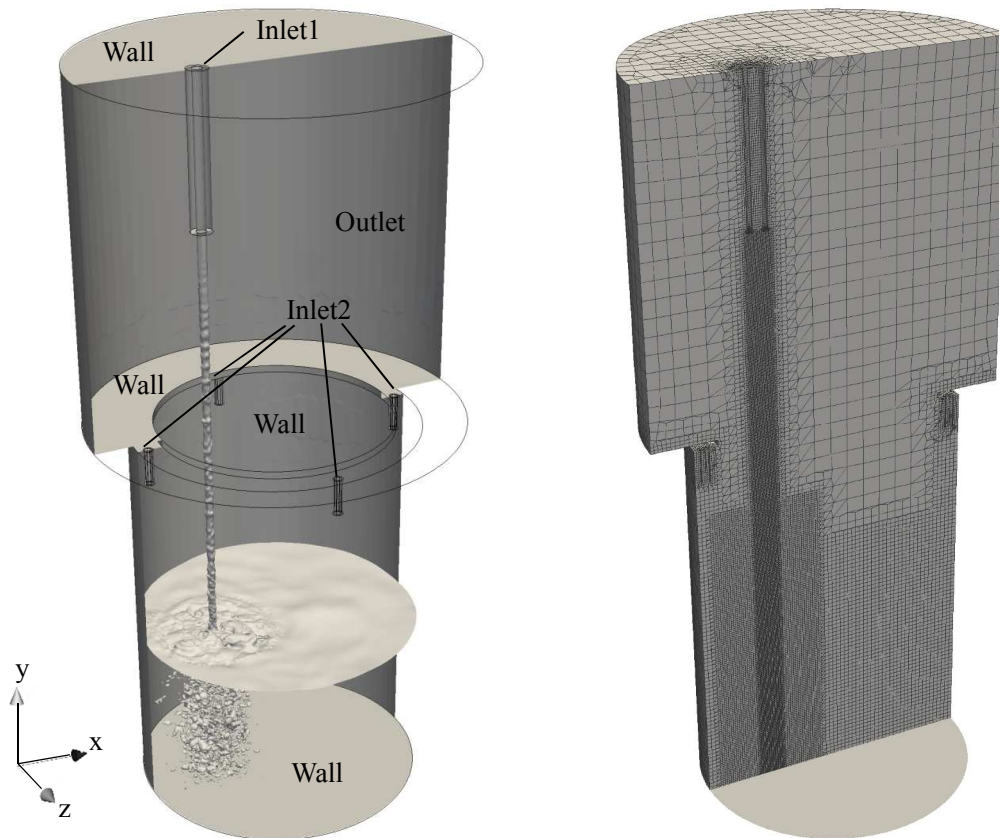


Fig. 2.28 Boundary conditions and mesh configuration.

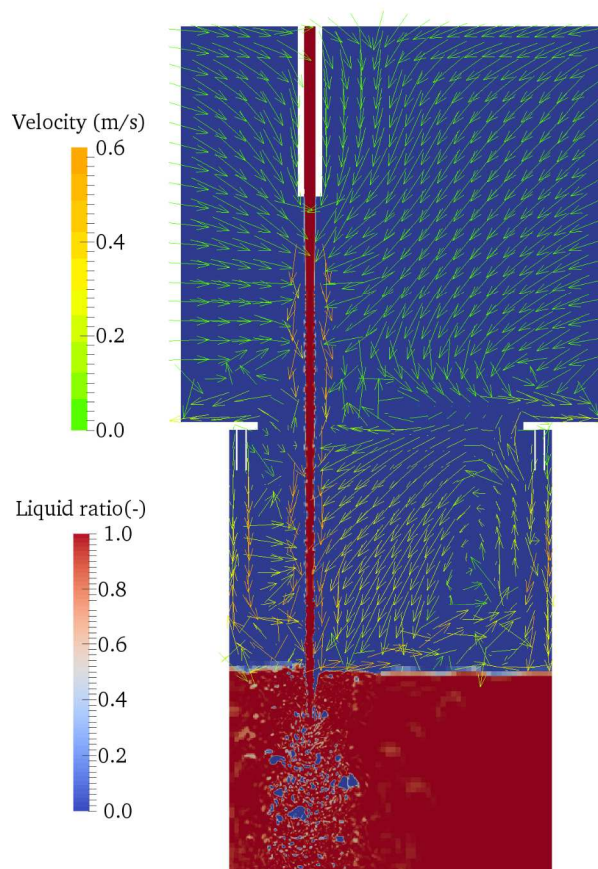


Fig. 2.29 Gas-liquid interface and flow vector.

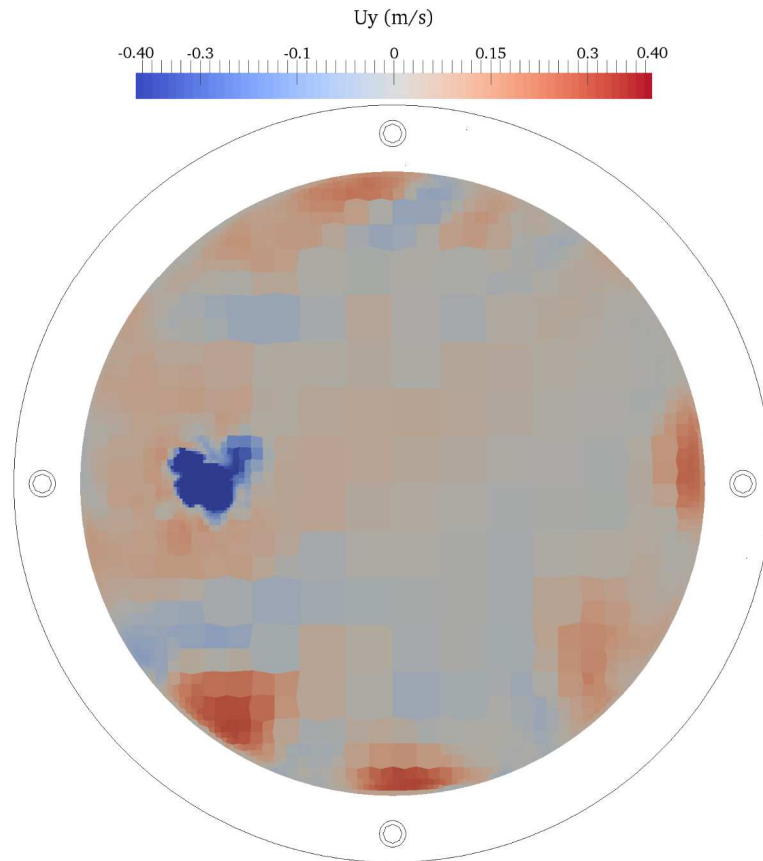


Fig. 2.30 Distribution of U_y at a top of lower vessel.

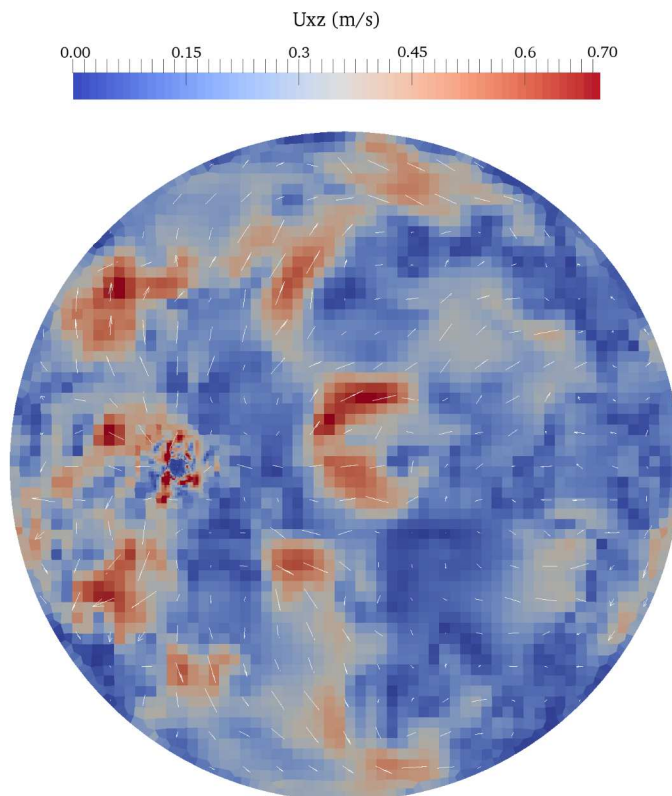


Fig. 2.31 Distribution of U_{xz} near water surface.

2.3.3.2. ガス中酸素濃度推定モデル

数値計算で検討した下容器内のガス流れから下容器内を、注入流が通過することに伴い雰囲気から空気が流入してくる Region1、アルゴンガスが吹きこまれるとともに周囲の領域とガスが混合する領域として Region2 に大別した。これら領域に雰囲気および滝壺を加え、Fig. 2.32 に示したガスの移動を物質収支モデルで検討した。滝壺には Region1 と同じ濃度のガスの巻き込みと浮上が同時に生じると仮定し、Region1、Region2 それぞれの体積を V_1 および V_2 (m^3)、酸素濃度を O_1 および O_2 (vol%) と置くと、各領域での酸素量の変化速度を (2-22)、(2-23) 式のように表すことができる。ただし、 Q_{Ex} (m^3/s): Region1 と Region2 間のガス交換流量 (m^3/s)、 O_{Air} : 空気中の酸素濃度 (=20.9 vol%)、 Q_{Air} : 空気侵入流量 (m^3/s)、 Q_{Ar} : アルゴンガス吹込み流量 (m^3/s)、 Q_W : 水面上昇に伴うガス流出流量 (m^3/s)、 Q_{En} : Region1 と滝壺間のガス流入出量 (m^3/s)、 ε_V : Region1 の体積割合 (%) である。

Region1

$$\frac{d(V_1 \cdot O_1)}{dt} = (O_2 - O_1) \cdot Q_{Ex} - (O_1 - O_{Air}) \cdot Q_{Air} - O_1 \cdot (Q_{Air} + Q_W \cdot \varepsilon_V + Q_{En} - Q_{En}) \quad (2-22)$$

Region2

$$\frac{d(V_2 \cdot O_2)}{dt} = (O_1 - O_2) \cdot Q_{Ex} - O_2 \cdot \{Q_{Ar} + Q_W \cdot (1 - \varepsilon_V)\} \quad (2-23)$$

Region1 に着目すると、Region2 から $O_2 \cdot Q_{Ex}$ の酸素が流入するとともに、同流量で $O_1 \cdot Q_{Ex}$ の酸素が Region2 に排出される。また、容器外から $O_{Air} \cdot Q_{Air}$ の酸素が流入する一方で、同じ流量で $O_1 \cdot Q_{Air}$ の酸素が容器外に排出される。さらに、注入に伴う水面上昇に応じて、 $O_1 \cdot Q_W \cdot \varepsilon_V$ の酸素が容器外に排出される。Region1 では $O_1 \cdot Q_{En}$ の酸素が滝壺に巻き込まれ、また Region1 に戻ってくる流入出が生じている。Region2 に着目すると、Region1 から $O_1 \cdot Q_{Ex}$ の酸素が流入するとともに、同流量で $O_2 \cdot Q_{Ex}$ の酸素が Region1 に排出される。吹込んだアルゴンガス中には酸素が含まれていないためアルゴンガス吹込みによる酸素増加は生じないが、アルゴンガス吹込み速度と同流量で $O_2 \cdot Q_{Ar}$ の酸素が容器外に排出される。また、注入に伴う水面上昇に応じて、 $O_2 \cdot Q_W \cdot (1 - \varepsilon_V)$ の酸素が容器外に排出される。ただし、今回の検討では各領域において完全混合を仮定し、温度変化に伴う気体の体積変化は考慮しなかった。本報では、(2-22)、(2-23) 式に測定値を代入し、酸素濃度変化速度に影響する ε_V や到達酸素濃度に影響する Q_{Air} を決定し、Region1 および Region2 での酸素濃度挙動を再現した。なお、実際には容器内には濃度分布が生じているが、この取り扱いにより容器内の複雑な濃度分布を簡素化し、容器内の領域として Region1 と Region2 を仮定した際のガス中酸素濃度挙動を検討できる。本手法はガス種に依存しないことから、溶鋼系で吸窒挙動を検討する際にもガス濃度変化を簡便に見積もる手法として適用できると考えられる。

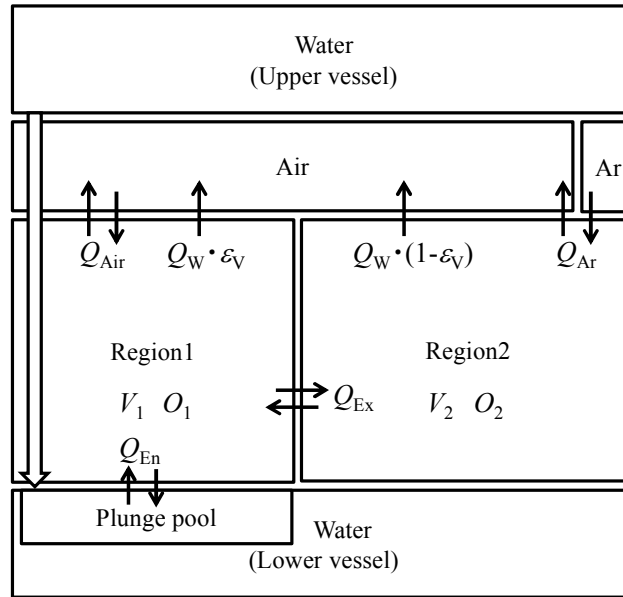


Fig. 2.32 Schematic representation of gas flow.

2.3.3.3. 容器内酸素濃度の経時変化

始めに、下容器内をアルゴン置換しないでアルゴンガスを $0.0005 \text{ m}^3/\text{s}$ 吹込んだ Run.M における下容器内のガス中酸素濃度挙動を解析する。測定したアルゴンガス吹込み位置近傍のガス中酸素濃度、滝壺に巻き込まれたガス中酸素濃度を、後述する条件を代入して算出した計算酸素濃度と合わせて Fig. 2.33 に示す。Fig. 2.33 中の黒塗りプロットは滝壺に巻き込まれたガス中酸素濃度で Region1 に対応し、白抜きプロットは下容器内のアルゴンガス吹込み位置近傍のガス中酸素濃度で Region2 に対応する。ここで、Region1 および Region2 ともに注入末期は注入終了に伴い上容器からの水の供給が無くなる。また、注入末期は水面位置が安定することで雰囲気からの空気流入とアルゴンガスによる希釈がバランスして、酸素濃度変化が小さくなると考えられる。このため、注入末期の Region2 では (2-23) 式の左辺および右辺第 4 項は 0 と置けることから、(2-23) 式は (2-24) 式のように書き換えられ、さらに (2-24) 式を整理すると (2-25) 式のように書き換えられる。

$$0 = O_1 \cdot Q_{\text{Ex}} - O_2(Q_{\text{Ex}} + Q_{\text{Ar}}) \quad (2-24)$$

$$O_1 = O_2 \cdot \left(1 + \frac{Q_{\text{Ar}}}{Q_{\text{Ex}}}\right) \quad (2-25)$$

(2-25) 式に、注入末期での $O_1=11.2 \text{ vol}\%$ 、 $O_2=5.4 \text{ vol}\%$ 、さらに $Q_{\text{Ar}}=0.0005 \text{ m}^3/\text{s}$ を代入すると、 Q_{Ex} は $0.000465 \text{ m}^3/\text{s}$ と算出された。さらに、Run.D の初期酸素濃度 $O_{\text{ini}}=20.4 \text{ vol}\%$ として、Fig. 2.33 に示す酸素濃度挙動を再現可能な ϵ および Q_{Air} を求めるとそれぞれ $\epsilon_V=0.35$ 、 $Q_{\text{Air}}=0.00027 \text{ m}^3/\text{s}$ と算出された。Run.D の解析結果では、 Q_{Ar} と Q_{Ex} がほぼ同じ流量であり、 Q_{Ar} のおよそ半分の流量の空気が容器内に流入していることになり、滝壺周囲とのガス交換、注入に伴う空気巻き込みが頻繁に生じていることが明らかとなった。

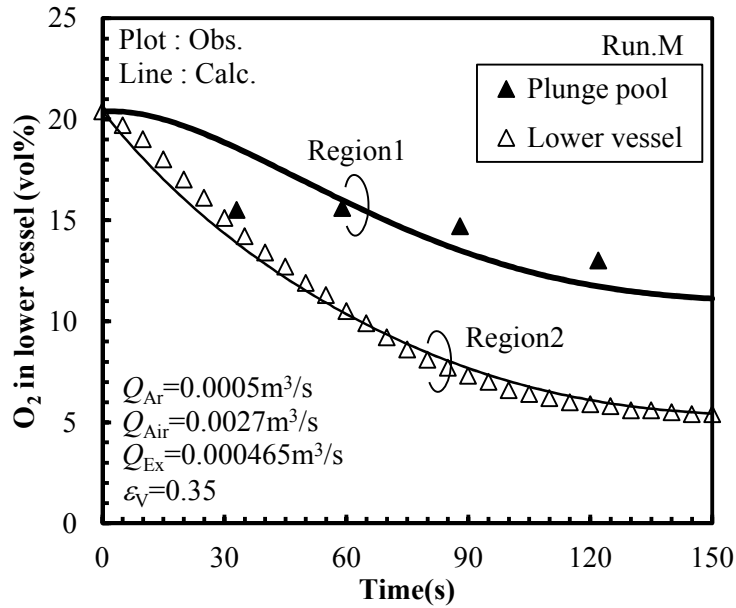


Fig. 2.33 Changes of O_2 in lower vessel during tapping (Run.M).

さらに、この時の ε_V 、 Q_{Ex} 、 Q_{Air} はそのままに、 O_{ini} のみをRun.Nの測定値である1.0 vol%に変えて求めた酸素濃度挙動を、測定値および推定値のプロットとともにFig. 2.34に示す。ここで、Fig. 2.34中の黒塗りプロットは滝壺に巻き込まれたガス中酸素濃度でRegion1に対応し、白抜きプロットは下容器内のアルゴンガス吹込み位置近傍のガス中酸素濃度でRegion2に対応する。本手法を用いることでRun.Nの下容器内のガス中酸素濃度挙動および滝壺ガス中酸素濃度挙動を概ね再現できた。また、Fig. 2.27に太線で示したように、本手法で算出した滝壺ガス中酸素濃から求めた計算結果は実測したDO挙動を精度良く再現できており、本手法の有用性が確認できた。

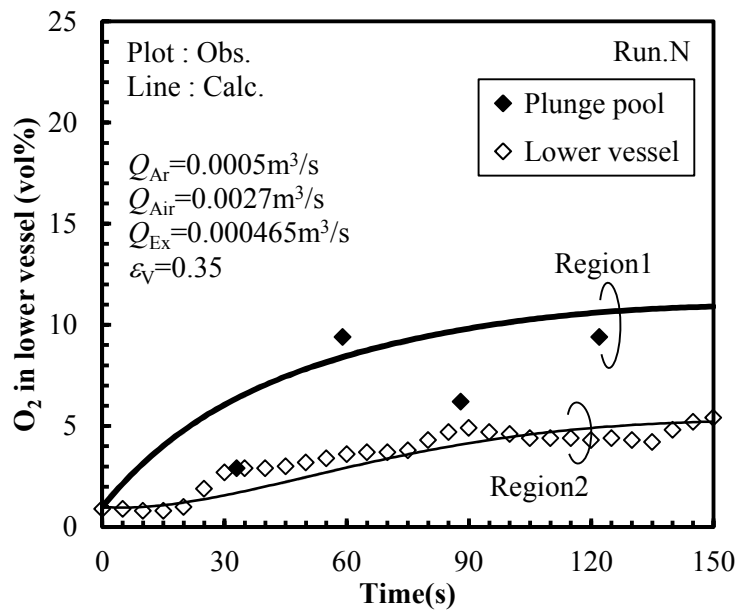


Fig. 2.34 Changes of O_2 in lower vessel during tapping (Run.N).

推定モデルを使って算出した Q_{Ar} 、 Q_{Air} および Q_W から求めた下容器と雰囲気間の流入出量と注入開始後 59 秒時点での数値計算の結果の比較を試みた。推定モデルでの流出量は 0.00115 m³/s、流入量は 0.00027 m³/s に対し、数値計算の流出量は 0.00194 m³/s、流入量は 0.00120 m³/s であり、数値計算の方が推定モデルよりも 0.0008 m³/s 程度大きい結果であった。(2-22)、(2-23) 式において容器外から流入するのは Q_{Air} のみであり、その時の酸素濃度 O_{Air} は空気中の酸素濃度としたが、容器上部では雰囲気とのガス交換に至らない範囲で、同じ濃度のガスによる循環が生じていると考えられる。この循環に伴う移動量を Q_{Cir} とおくと(2-22)、(2-23) 式はそれぞれ(2-26)、(2-27) 式となり、酸素収支としてはキャンセルされて 0 となるがガス移動量は Q_{Cir} 分だけ多くなる。数値計算の方が推定モデルよりも流入出量を大きく算出するのは Q_{Cir} を含めて計算しているためであり、容器内に流入するガスの 3/4 程度は元々容器内にあったガスの流入出に起因するものであることが示唆された。

$$\frac{d(V_1 \cdot O_1)}{dt} = (O_2 - O_1) \cdot Q_{Ex} - (O_1 - O_{Air}) \cdot Q_{Air} - O_1 \cdot \{Q_{Air} + (Q_W + Q_{Cir} - Q_{Cir}) \cdot \varepsilon_V + Q_{En} - Q_{En}\} \quad (2-26)$$

$$\frac{d(V_2 \cdot O_2)}{dt} = (O_1 - O_2) \cdot Q_{Ex} - O_2 \cdot \{Q_{Ar} + (Q_W + Q_{Cir} - Q_{Cir}) \cdot (1 - \varepsilon_V)\} \quad (2-27)$$

本研究では、滝壺周囲での酸素濃度を考慮した反応解析を行い、水-酸素系においてガス吹込み条件での注入中の吸ガス挙動を概ね再現できた。本解析手法を溶鋼-窒素系に適用することを考えた場合、水-酸素系では考慮していなかったガス温度の影響に伴うガスの体積変化が生じることで現象はより複雑になることが予想されるが、本研究で構築した手法に温度の影響を組み込むことで溶鋼-窒素系への適用も可能であると考えられる。今回の解析では数値解析を用いることで下容器内のガス流れを可視化したが、ガス濃度を考慮した解析、すなわち下容器内が空気で満たされた状態でアルゴンガスを吹込んだ条件でのガス濃度分布を再現するまでには至っていない。また、滝壺部での気泡巻き込みを表現するには滝壺部での格子の解像度を高めることが必要である。数値計算は近年高精度化ならびに大規模化されてきており、今後はますます適用範囲が広がると予想され、注入現象をより深く検討するためにも数値計算とモデル化を組み合わせた解析が進むことが期待される。

2.3.4. 小括

転炉出鋼を模擬した水モデルを用い、雰囲気のガス濃度が異なる条件における注入時のガス吸収速度を調査した。実験結果をもとに、滝壺周囲の酸素濃度挙動を推定する物質収支モデルを構築し、数値計算結果と比較することで容器内のガス流入出挙動を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) ガス濃度が異なる条件における注入時のガス吸収挙動を、滝壺深さ H_p と吸ガス容量係数 Ak_0 に基づいた手法で再現でき、本手法の有用性が確認できた。

- (2) 水モデル実験結果から逆算して算出したアルゴンガス吹込み条件における滝壺部の酸素濃度は、その周辺で測定した酸素濃度よりも高く、容器外から空気が供給されていることが推定された。この時のガス流れを数値計算で再現し、注入流周囲のガスが注入流に引き込まれて滝壺周囲に供給される様子が判明した。
- (3) 容器内の酸素の物質収支に基づいたガス中酸素濃度推定モデルを用いて、注入流が通過する領域およびアルゴンガスを吹込む領域の酸素挙動を再現できた。推定モデルで得た流速と数値計算結果を比較した結果から、注入時に容器内に進入するガスの内訳は、注入流に巻き込まれて容器内に流入する大気中の空気が 1/4、容器内に存在していたガスが再度進入するものが 3/4 程度と見積もられた。

2.4. 注入に伴う滝壺形成とガス吸収挙動解析

転炉出鋼を想定した注入挙動を再現した水モデルにおいて、注入に伴って滝壺に巻き込まれるガス体積を調査するとともに、その様子を CFD で再現し、算出した滝壺部での気泡面積および気泡表面流速を使って注入に伴うガス吸収挙動を解析した。さらに、同じ計算格子にて物性を溶鋼に変えることで、溶鋼系での滝壺形成挙動を再現することを試みた。

2.4.1. 実験方法

2.4.1.1. 滝壺部での気泡巻き込み調査

転炉出鋼を模擬した水モデル実験装置にて DO 挙動を調査した。実験条件は、2.2 節の Run.C と同じであり、実験手法の詳細は 2.2 節で説明したので省略する。この時、注入流によりガスが巻き込まれる様子を、高速度ビデオカメラを使って 5000fps で撮影し、後述する CFD 結果と直接比較した。

2.4.1.2. 滝壺部のガス体積調査実験

Fig. 2.35 に示すように、ガス吸収挙動調査実験で用いた装置に中間容器を加えた水模型を構築した。実験条件を Table 2.7 に示す。中間容器にはバルブおよび微圧計(ホダカ株式会社製 HT-1500N)を設置し、中間容器内の体積変化を圧力変化として測定した。ガス体積測定時は容器内水量を一定にするため、上容器側はノズルから落下させる水量に合わせて水を供給するとともに、側面に開けた横穴から水を排出して水面高さを調整した。また、下容器側には側面に L 字管を取付け、注入された水をオーバーフローさせることで水面高さを一定にした。本実験では、下容器内の水量を変えることで、ノズルから水面までの距離、すなわち注入流長を変えられる。

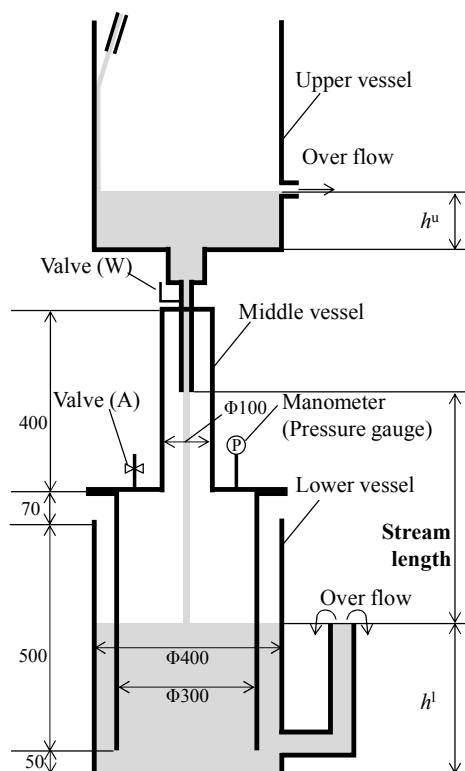


Fig. 2.35 Experimental apparatus.

Table 2.7 Experimental settings.

Item	Setting
System	Water-air
Diameter of upper and lower vessel	$\phi 400$ mm
Diameter of middle vessel	$\phi 300$ mm
Diameter of nozzle	$\phi 10.5, 14, 16.5$ mm
Height of water (h^u)	279, 199, 119, 40 mm
Height of water (h^l)	159, 239, 319, 398 mm

中間容器に取り付けたバルブ A を開放した状況で上容器のバルブ W を開くと、中間容器内のガスが注入流に巻き込まれて下容器内に滝壺が生成する。この時、上下容器の水はオーバーフローするため水面高さは一定である。安定して滝壺が生成している状況でバルブ A を閉めると、中間容器内の圧力は大気圧 P_0 と同じ状態で滝壺が生成した状態が保存される。続けてバルブ W を閉めると、中間容器内の水面高さは一定のまま、注入流および滝壺の消滅に伴う体積分の圧力が変化する。この時、注入停止前後での中間容器内の気体のマスバランスは保たれていることから、(2-28)式が成り立ち、(2-29)式に書き換えられる。注入停止後の中間容器内の圧力 P_{obs} を測定すると、(2-29)式の右辺は全て既知の値であるため、注入に伴って巻き込まれるガス体積 V_B を算出できる。ここで、 P_0 : 大気圧 (Pa)、 V_M : 中間容器内の体積 (m^3)、 V_W : 注入流の体積 (m^3)、 V_B : 滝壺の体積 (m^3)、 P_{obs} : 注入停止後の中間容器内の圧力 (Pa) である。

$$P_0 \cdot (V_M - V_W + V_B) = P_{\text{obs}} \cdot V_M \quad (2-28)$$

$$V_B = (P_{\text{obs}}/P_0) \cdot V_M - V_M + V_W \quad (2-29)$$

2.4.1.3. CFD

水模型を対象とした格子を作成し、数値解析に有用な種々の機能のライブラリで構成される CFD プラットフォームである OpenFOAM2.3.1³³⁾を用いて滝壺の生成状況を再現することを試みた。注入現象は液相中にガスが巻き込まれる現象であることから、VOF による混相流ソルバである compressibleInterFoam を用いた非定常解析を行った。支配方程式を(2-30)式から(2-36)式に示す。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2-30)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \Theta + f_{st} + \rho \mathbf{g} \quad (2-31)$$

$$\frac{\partial \rho T}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} T - \nabla \cdot \alpha \nabla T + \left(\nabla \cdot (\mathbf{u} P) + \frac{\partial \rho K_e}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} K_e) \right) \cdot \left(\frac{F}{C_{v,l}} + \frac{1-F}{C_{v,g}} \right) = 0 \quad (2-32)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (F \mathbf{u}) = 0 \quad (2-33)$$

$$\rho = \rho_l F + \rho_g (1 - F) \quad (2-34)$$

$$\rho_l = \text{const.} \quad (2-35)$$

$$\rho_g = M \cdot P / (RT) \quad (2-36)$$

ここで、 ρ :密度(kg/m³)、 \mathbf{u} :流速(m/s)、 P :圧力(Pa)、 Θ :粘性応力(kg/(m²・s²))、 f_{st} :表面張力項(kg/(m²・s²))、 T :温度(K)、 α :熱拡散率(m²/s)、 K_e :運動エネルギー(=1/2・| \mathbf{u} |²)、 F :流体のvoid率(-)、 C_v :定容比熱(J/(kg・K))、 M :気体の分子量(kg/mol)、 R :気体定数(J/(mol・K))であり、添え字の l, g はそれぞれ液相、気相を示す。

解析条件を Table 2.8、境界条件を Table 2.9、各条件の境界および計算格子を Fig. 2.36 に示す。Fig. 2.36 おいて、計算格子の天井、下容器の底面および側壁部分は Wall に設定した。また、下容器と天井までの間の側面で気相の流入出が生じるように InletOutlet に設定した。注入に伴う気泡巻込みは注入流の乱れによって生じるキャビティに依存する¹²⁾と報告されているが、本研究では水面近傍の格子サイズを 1 mm まで細かくすることで注入流の乱れを模擬した。同様に、気泡生成領域の格子サイズを 1 mm として細かい気泡を解像することを試みた。総格子数は 630~660 万であり、注入する全時間を計算すると計算負荷が極めて高くなる。このため、予め粗い格子で下容器内の流動を計算した後、下容器の水量が 0.030, 0.040, 0.050 m³ となる時点でより細かい格子に切り換えることで計算負荷を軽減した。なお、ポスト処理にはオープンソースの可視化プログラムである ParaView 5.0.1³⁴⁾を用いた。

Table 2.8 Simulation settings.

Item	Setting
Solver	OpenFOAM 2.3.1 compressibleInterFoam
Time marching	Euler explicit
Convection term scheme	Upwind method
System	Water-air
Temperature	293 K
Fluid density	Liquid:1000 kg/m ³ , Gas:1.16 kg/m ³
Fluid viscosity	Liquid:0.854 mPa・s, Gas:0.018 mPa・s
Surface tension	0.06 N/m

Table 2.9 Boundary conditions.

	Pressure	Velocity	Liquid ratio
Inlet	zero gradient	fixed value	1
InletOutlet	fixed value	zero gradient	zero gradient
Wall	fixed value	no slip	zero gradient

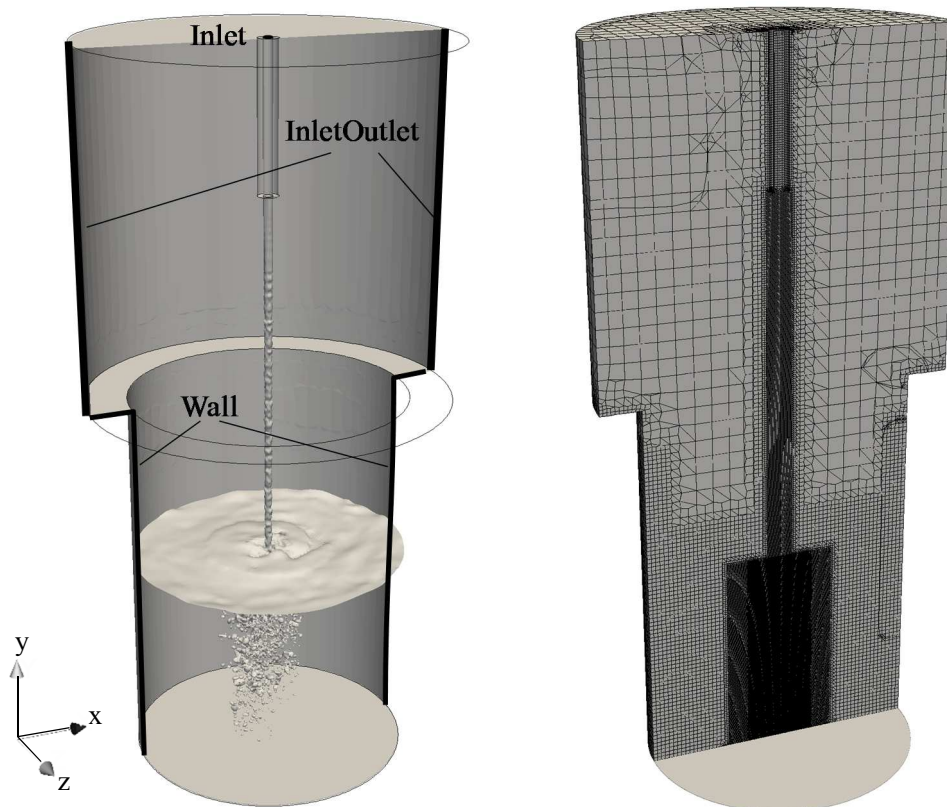


Fig. 2.36 Boundary conditions and mesh configuration.

2.4.2. 実験結果

2.4.2.1. ガス吸収挙動

注入中の DO 挙動を Fig. 2.37 に示す。注入開始後 5 から 10 秒あたりから下容器の DO が増加し、初期に急激に DO が増加した後、DO は一定値となる挙動を示した。一方、上容器の DO は注入中に大きく変わらなかった。注入中の下容器には上容器から低 DO の水が流入するため、下容器の DO の変化速度は希釈を考慮した(2-6)式で表すことができる。ただし、 C_{DO} :下容器側の溶存酸素濃度(ppm)、 Ak_0 :吸ガス容量係数(m^3/s)、 V :下容器内の水の体積(m^3)、 Q :注入流の質量流量(kg/s)、 ρ :水の密度(kg/m^3)、 C_{DO}^u :上容器側の溶存酸素濃度(ppm)であり、右肩の*は飽和状態を示す。上付きの添え字が無い場合は下容器内の値を表し、上付きのuを添えた場合は上容器内の値を表すものとする。また、下付きの添え字 t は時間を表す。

$$\frac{dC_{DO}}{dt} = \frac{Ak_0}{V_t} (C_{DO}^* - C_{DO}) - \frac{C_{DO}^u \cdot Q_t}{\rho \cdot V_t} \quad (2-6)$$

(2-6)式を使って Fig. 2.37 の結果から Ak_0 を算出した結果を Fig. 2.38 に示す。注入開始後に Ak_0 が増加し始め、40 から 50 秒程度で最大となり、その後徐々に低下する傾向であった。注入時のガス吸収挙動は滝壺の生成挙動と密接に関係しており、気泡表面積が大きくなることで Ak_0 も増大すると考えられる。

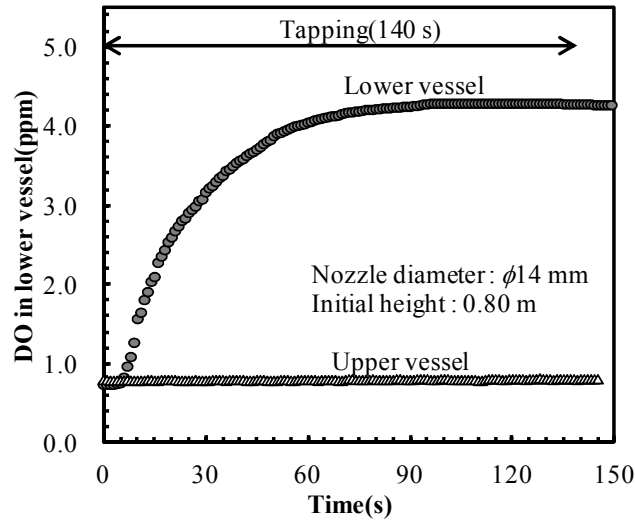


Fig. 2.37 Changes of DO in vessels during tapping(Run.C).

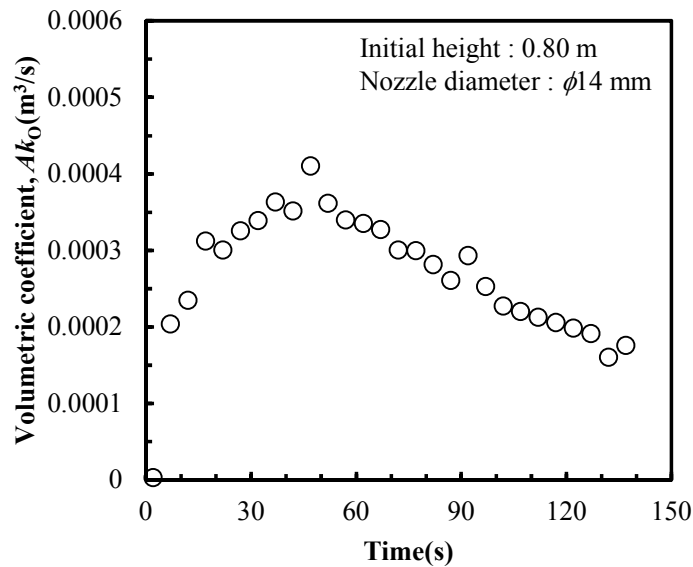


Fig. 2.38 Changes of Ak_0 during tapping(Run.C).

2.4.2.2. 滝壺部のガス体積

注入停止前後の圧力変化から滝壺部のガス体積に換算した結果を Fig. 2.39 に示す。注入流長さが長く、ノズル径が大きいほどガス巻き込み量が増大する傾向であった。滝壺部に巻き込まれたガスは液体の流れに乗って底部まで運ばれると考えられ、落下距離もしくは水量が大きいほどガス巻き込み量が増大したと考えられる。

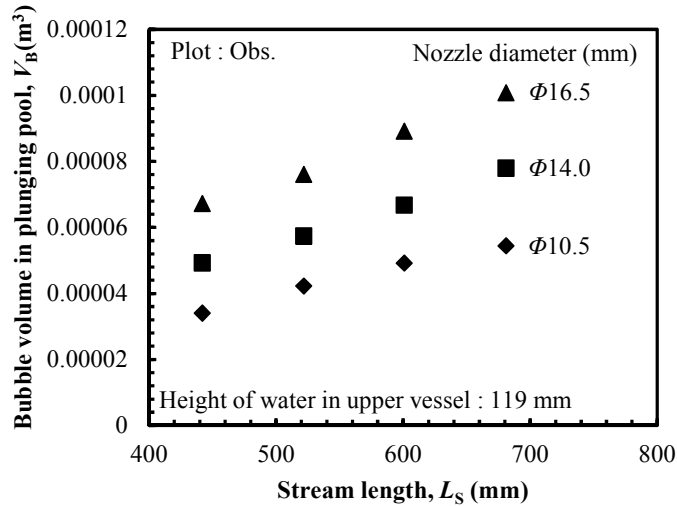


Fig. 2.39 Relation between L_S and V_B .

2.4.2.3. 滝壺観察結果および CFD 結果

高速度カメラで撮影した滝壺部の状況と CFD 結果を比較した結果の一例を Fig. 2.40 に示す。CFD で気泡界面を判定するにはセル内の液相率(Liquid ratio)を決める必要があり、今回は Liquid ratio を 0.5 に設定した。水モデルでは注入流に随伴してガスが水中に巻き込まれる様子が観察された。この時、気泡到達深さはおよそ 270 mm、気泡柱の幅は 120 mm、直径 2 から 5 mm 程度の気泡で構成されていた。この状況に対して CFD でも注入流に随伴してガスが容器底部まで運ばれる様子が再現できた。CFD での気泡到達深さはおよそ 300 mm、気泡柱の幅は 120 mm、気泡径は 2 から 5 mm 程度であり、数値計算によって概ね滝壺の生成を再現できた。

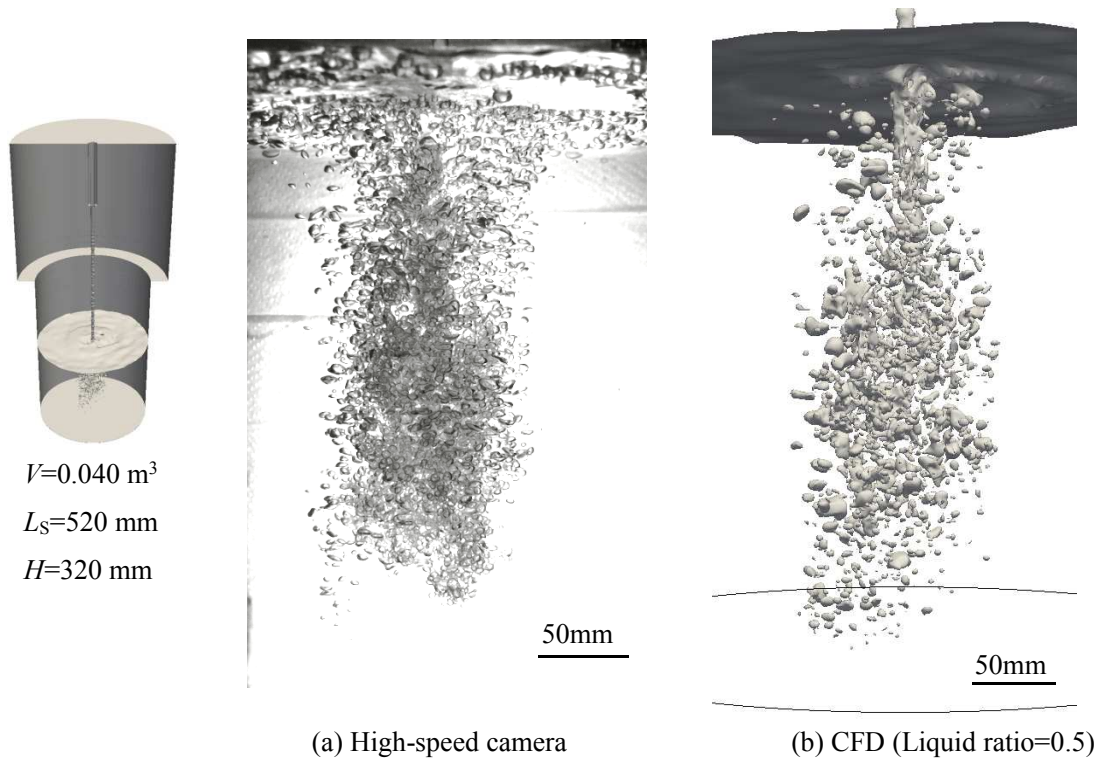


Fig. 2.40 Comparison between high-speed camera image and CFD image.

2.4.2.4. 滝壺部のガス体積の実測値と計算値の比較

本研究ではセル内の液相率が所定の値以下であった場合、気泡を形成できないと考え、所定の値以上のセルの体積と気相率の積をガス体積として評価した。このため、流体の void 率 F を大きく設定するとガスを含むと判別されるセルが多くなるため、気泡量は多く換算される。Fig. 2.41 に滝壺部のガス体積の実測値と計算値の比較を示す。注入流が短くなるほど巻き込まれるガス体積が減少する傾向を再現できており、 F を 0.5 に設定することで実測したガス体積を概ね再現できた。今回、気泡が生成している領域の格子サイズを 1 mm まで細かくしたが、解像できる気泡サイズには限界がある。実測値と計算値に差異が生じる要因としては、格子サイズが影響していると考えられるが、今後の考察では今回の計算で得られた結果をもとに、 F を 0.5 として考察を進めた。

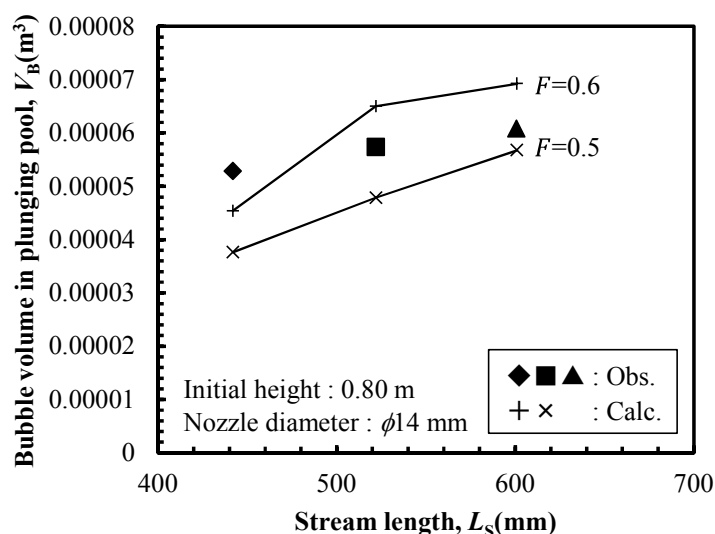


Fig. 2.41 Relation between L_S and V_B .

2.4.3. 考察

2.4.3.1. 滝壺部の気泡表面積

液相率の閾値を 0.5 に設定することで滝壺での気泡挙動を再現できると仮定し、計算結果から気泡表面積 A_B を算出した。Fig. 2.38 で算出した吸ガス容量係数 Ak_0 と A_B の両者を合わせて Fig. 2.42 に示す。この実験条件では、滝壺の下端が容器底部から離れるのが注入開始から 70 秒経過したあたりであり、滝壺高さはこのタイミングで最大となる。 Ak_0 は滝壺高さが最大となる手前で極大値を示し、その後時間経過とともに減少した。この時の気泡表面積は 0.09 から 0.17 m^2 程度であり、時間経過とともに減少する傾向であった。容器内径 ($\phi 0.4$ m) から求まる浴面積は 0.13 m^2 程度であることから、注入に伴い浴面積と同程度の気液界面が生成していると考えられる。

今回算出した Ak_0 には滝壺および浴で吸収されるガス双方の影響が含まれているが、同じ水模型において滝壺が生成しない状況でガス吸収挙動を調査した実験では、ガス吸収がほとんど生じない結果であった。このため、今回の注入実験で得られた Ak_0 は滝壺部における吸ガス容量係数であると仮定し、検討を行った。Fig. 2.42 に示した Ak_0 を A_B で除すことで求めた滝壺部での物質移動係数 k_B を Fig. 2.43 に示す。注入後半に物質移動係数 k_B は僅かに低下したが、その変化量は小さかった。以後、この物質移動係数がどのような因子に支配されているか、更に検討を加えた。

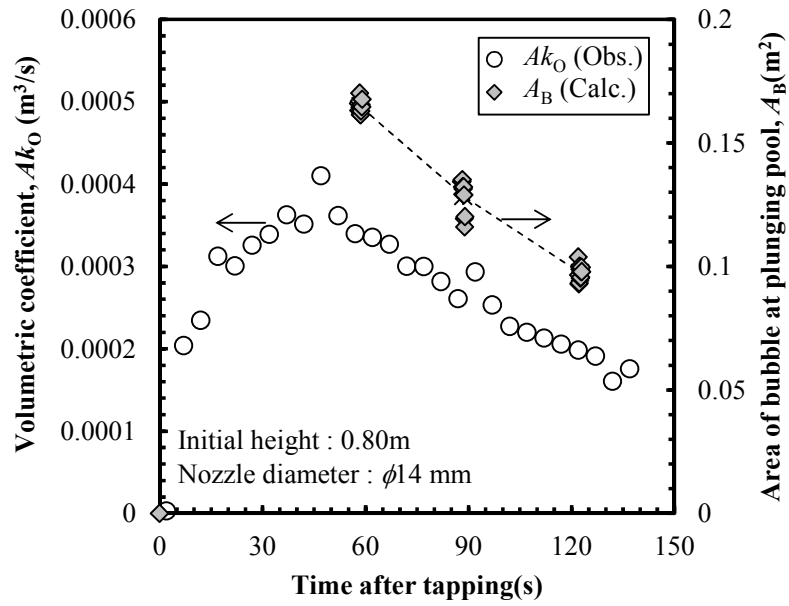


Fig. 2.42 Changes of Ak_O and A_B during tapping.

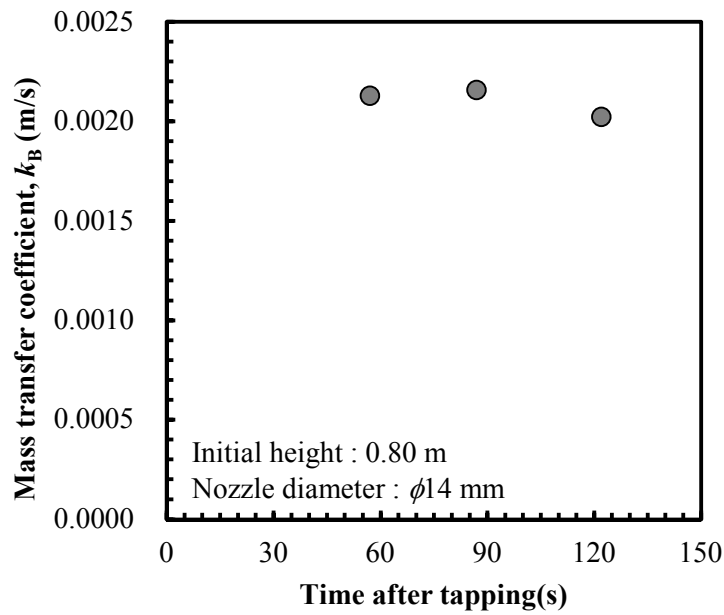


Fig. 2.43 Changes of k_B during tapping.

2.4.3.2. 攪拌動力密度による整理

化学工学の分野では、機械攪拌時の容量係数を攪拌動力密度で整理することが多い³⁶⁾。そこで、本研究で用いた水模型と大きさが近い Sakaguchi ら³⁷⁾、Higuchi³⁸⁾らによる底吹き実験結果と比較し、攪拌動力密度で比較することを試みた。既往研究の実験条件と本研究の比較を Table 2.10 に示す。

Table 2.10 Experimental conditions in different authors.

Author	Type	Diameter of vessel (m)	Height of water (m)	Volume of water (m ³)	Diameter of nozzle (m)	Gas flow rate (Nm ³ /s)	Gas, Density (kg/m ³)	K (1/s)
Sakaguchi <i>et al.</i> ³⁷⁾	Bottom bubbling	0.19	0.21	0.006	0.002	8.4×10 ⁻⁶ ~ 1.67×10 ⁻⁴	CO ₂ , 1.977	5.2×10 ⁻⁶ ~ 1.1×10 ⁻⁵
Higuchi <i>et al.</i> ³⁸⁾	Bottom bubbling	0.40	0.28	0.035	0.002	8.3×10 ⁻⁵ ~ 3.3×10 ⁻⁴	Ar, 1.784	4.0×10 ⁻⁵ ~ 8.7×10 ⁻⁵
This work	Plunging	0.40	0.24~ 0.40	0.030~ 0.050	—	—	—	6.7×10 ⁻⁵ ~ 9.0×10 ⁻⁵

ここで底吹きによる攪拌動力密度は(2-37)式、注入による攪拌動力密度は(2-38)式で見積もることができる。ただし、 $\dot{\epsilon}$:攪拌動力密度(W/m³)、 Q_g :底吹きガス流量(Nm³/s)、 V_w :体積(m³)、 ρ_L :浴密度(kg/m³)、 g :重力加速度(m/s²)、 h :ガス吹込み深さ(m)、 P :雰囲気圧力(Pa)、 Q_s :注入流量(m³/s)、 u_s :水面位置での注入流速(m/s)である。

$$\dot{\epsilon} = 371 \cdot (Q_g/V_w) \cdot T \cdot \ln(1 + \rho_L \cdot g \cdot h/P) \quad (2-37)^{39)}$$

$$\dot{\epsilon} = 1/2 \cdot Q_s \cdot \rho_L \cdot u_s^2/V_w \quad (2-38)^{28)}$$

また、底吹き実験では(2-39)から(2-42)式を使って気泡表面積 A_B を見積もることができる^{40,41)}。本研究では、文献から読み取った見かけのガス吸収速度定数 K (1/s)から A_B および V_w を使って k_B を算出し、注入実験と比較した。ただし、 d_B :気泡径(m)、 u_g :気泡上昇速度(m/s)、 n :羽口数(-)、 f_B :気泡発生頻度(Hz)、 σ :表面張力(N/m)、 ρ_g :ガス密度(kg/m³)、 ρ_L :液密度(kg/m³)、 d_n :羽口内径(m)である。

$$A_B = 6 \cdot h \cdot Q_g/(d_B \cdot u_g) \quad (2-39)^{40)}$$

$$d_B = \{6 \cdot (Q_g/n)/(\pi \cdot f_B)\}^{1/3} \quad (2-40)^{40)}$$

$$f_B = 1.06 \cdot (\rho_L \cdot g^3/\sigma)^{1/4} \cdot (\rho_g/\rho_L)^{1/5} \cdot \{(Q_g/g)^{1/5}/d_n\}^{1/2} \quad (2-41)^{40)}$$

$$u_g = 1.76 \cdot (Q_g \cdot g^2)^{1/5} \quad (2-42)^{41)}$$

Fig. 2.44 に Sakaguchi ら、Higuchi らと本研究のガス表面積 A_B と見かけの速度定数 K の関係を示す。容器内の攪拌方法が底吹きと注入による違いがあるものの、本研究は Sakaguchi ら、Higuchi らよりも K が大きく、かつ A_B も大きい領域での実験であったことがわかる。

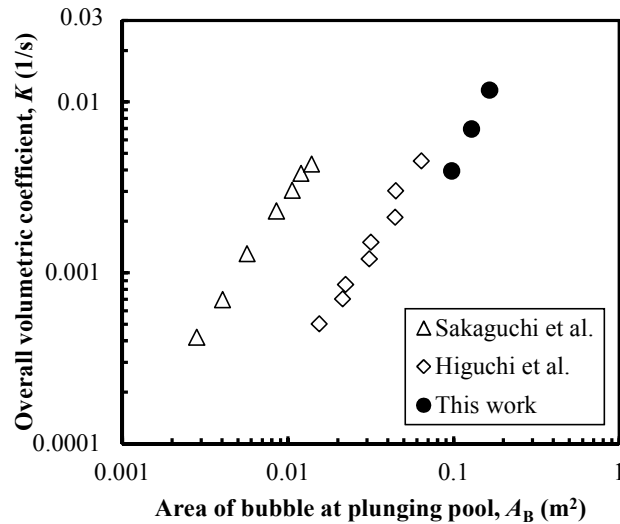


Fig. 2.44 Relation between A_B and K .

Fig. 2.45 に攪拌動力密度 $\dot{\epsilon}$ と物質移動係数 k_B の関係を示す。気泡生成要因は底吹きと注入で異なるものの、本実験で得られた $\dot{\epsilon}$ と k_B の位置は Sakaguchi ら、Higuchi らの結果の延長線上にあり、 k_B を $\dot{\epsilon}$ で整理することができた。このことから、ガス吸収挙動が容器内の流動と密接に関係していることが示唆される。ただし、Fig. 2.45 の横軸が対数であることを考えると、 k_B を低減するには $\dot{\epsilon}$ を大きく低下させなければならないことが分かる。このため、注入に伴うガス吸収を抑制するには気泡表面積を低減させるほうが効果的であると考えられる。

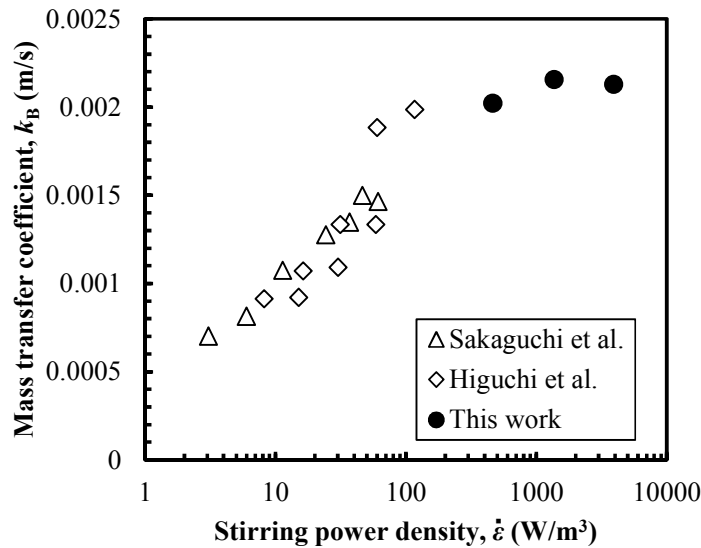


Fig. 2.45 Relation between $\dot{\epsilon}$ and k_B .

2.4.3.3. 滝壺内のガス吸収サイト

注入に伴うガス吸収現象をより詳細に検討するため、下容器内の水量が 0.050 m^3 である状況に対して、Fig. 2.46 に示すように、それぞれの領域が同じ体積になるように滝壺を 9 つの領域に分割し、それぞれの領域での気泡表面での流速 u_B および気泡表面積 A_B を比較した。

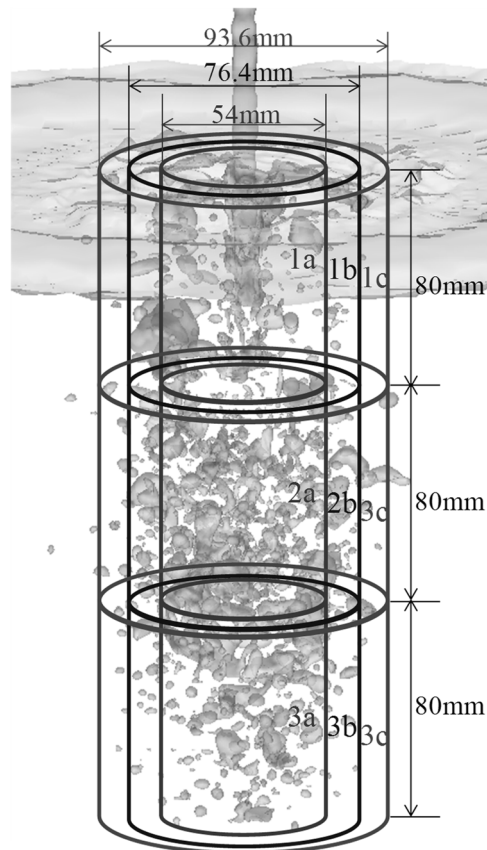


Fig. 2.46 Estimated regions in plunging pool.

各領域での気泡表面流速および気泡表面積を Fig. 2.47 に示す。最も大きい表面流速が得られたのは、中心部の上段であった。これは注入流そのものの流速が大きく、その影響が大きい中心部ほど気泡表面流速も大きくなるためと考えられる。また、下段になるほど注入流の速度が減衰することに加え、下段では減衰した流れと気泡の浮力が釣り合うようになるため、気泡表面流速も低減したと考えられる。一方、ガス表面積は中心部で大きい傾向となったが、上下方向では上段では無く、中段で最も大きくなる傾向が見られた。中心部で表面積が大きくなるのは、注入流によって巻き込まれた気泡が速度の大きい注入流近傍で剪断されることで微細な気泡が生成するためと理解できる。また、中段で表面積が大きくなるのは、注入流の速度が減衰することで下段まで到達するガスの割合が少ないことに加え、上部ほどガス同士の合体が進むことで表面積が小さくなると理解できる。

これらの関係から、浸透説をもとに物質移動係数が流速の $1/2$ 乗に比例するとして、ガス表面積との積を算出した図を Fig. 2.48 に示す。この検討から、最もガス吸収が頻繁に生じているのは滝壺中心に近い中段であり、ガス吸収全体の約 4 割がこの部分で生じていることが分かった。

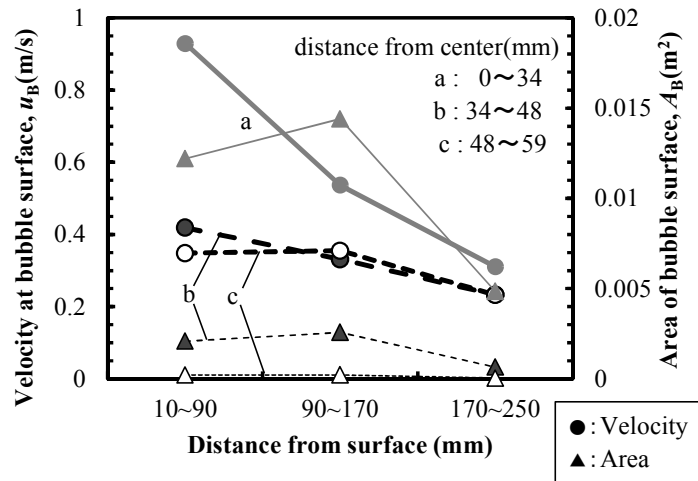


Fig. 2.47 Distribution of u_B and A_B in plunging pool.

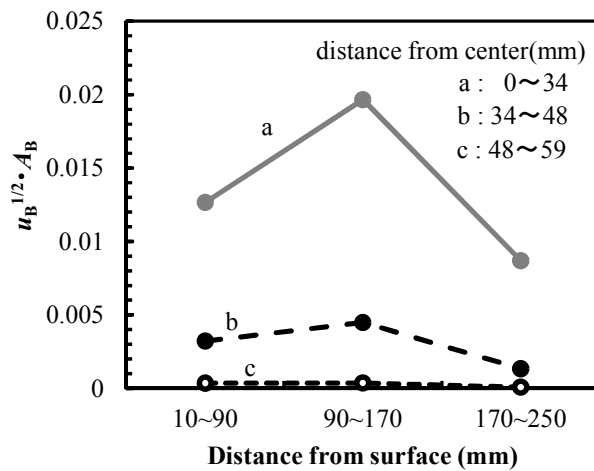


Fig. 2.48 Distribution of $u_B^{1/2} \cdot A_B$ in plunging pool.

2.4.3.4. 溶鋼系への展開

数値計算を行うにあたり、Table 2.11 に示した計算条件のように物性値を水から溶鋼に変更し、溶鋼系での注入現象を検討した。下容器内の液相量が 0.030 m^3 時点での、Water-air 系と Steel-air 系の滝壺での気泡分布を Fig. 2.49 に示す。液相量が 0.030 m^3 の時点はまだ滝壺が発達しきっていない段階であり、water-air 系では滝壺下部に到達した気泡が浮上中に下降流に巻き込まれ、滝壺下部に巻き戻る様子も見られた。Steel-air 系では滝壺中段から上段にかけてサイズが大きい気泡が断続的に生成する様子が見られ、Water-air 系とは異なる状況が生じていることが示唆された。なお、Steel-air 系では系全体を 1873 K で計算しており、巻き込まれた気泡の温度変化による膨張は考慮していない。

Table 2.11 Simulation settings.

Item	Setting
System	Steel-air
Temperature	1873 K
Fluid density	Liquid: 7000 kg/m^3 , Gas: 1.16 kg/m^3
Fluid viscosity	Liquid: $4.54 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, Gas: $0.018 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Surface tension	1.72 N/m

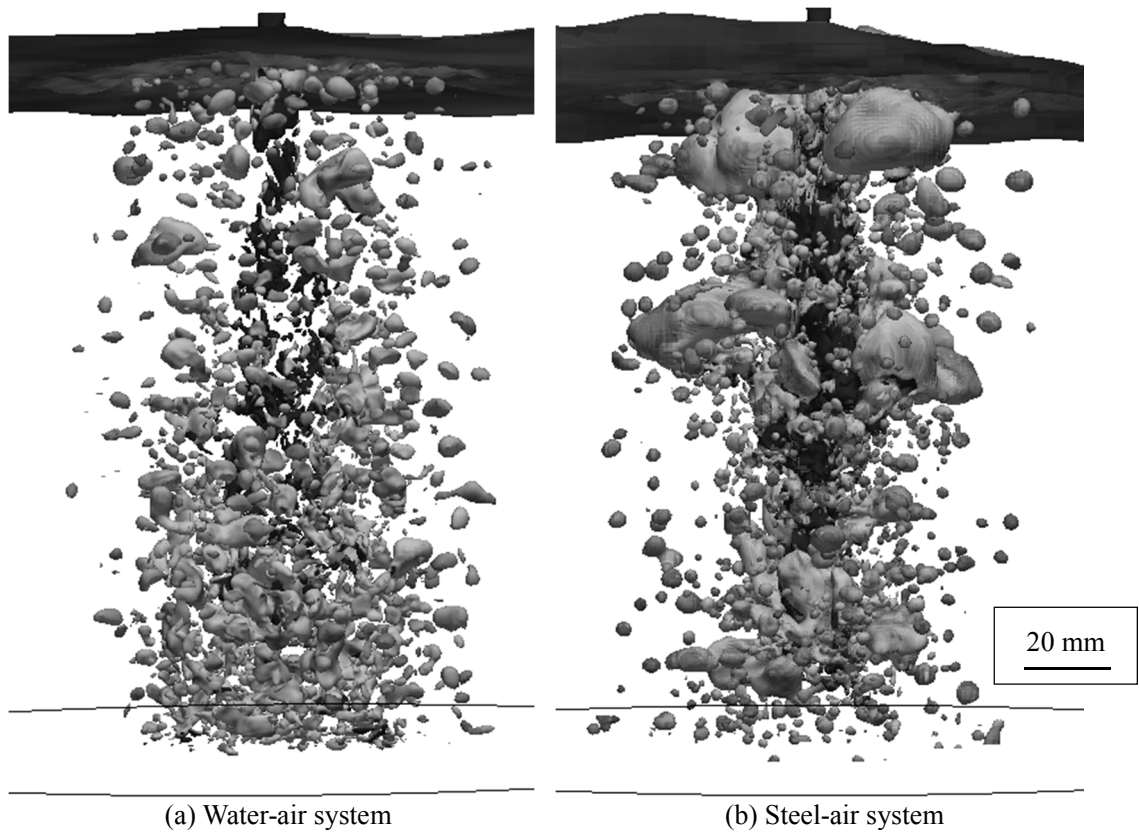


Fig. 2.49 Comparison of bubble distributions.

滝壺内での状況を検討するため、滝壺を上下方向に 5 分割し、それぞれの領域での気泡体積、気泡表面積を算出した。滝壺中の気泡体積分布を Fig. 2.50 に、気泡表面積の分布を Fig. 2.51 に示す。気泡体積は Water-air 系の方が多結果となった。これは、Steel-air 系の方が液相の密度が大きく、静圧が強く働いたため、気相が入りにくいためと考えられる。また、Water-air 系、Steel-air 系両者ともに滝壺下部ほど気泡体積が大きい分布となったが、Water-air 系の方がその傾向が強い結果であった。これは、巻き込まれた気泡が滝壺下部で滞留するためと考えられる。一方、気泡表面積は液面に近い側では Steel-air 系の方が大きく、滝壺下部では Water-air 系の方が大きくなる結果となった。ここで、実際には滝壺には気泡径分布が存在するが、単一径の球状気泡 n 個で構成されると仮定すると、気泡体積は(2-43)式、気泡表面積は(2-44)式であるので、(2-45)式から平均気泡径を算出できる。ここで、 $d_{Ave.}$: 平均気泡径(m)、 n : 単位体積当たりの気泡数(-)、 V_B : 気泡体積(m^3)、 A_B : 気泡表面積(m^2)である。

$$V_B = n \cdot d_{Ave.}^3 / 6 \quad (2-43)$$

$$A_B = n \cdot d_{Ave.}^2 \quad (2-44)$$

$$d_{Ave.} = 6 \cdot V_B / A_B \quad (2-45)$$

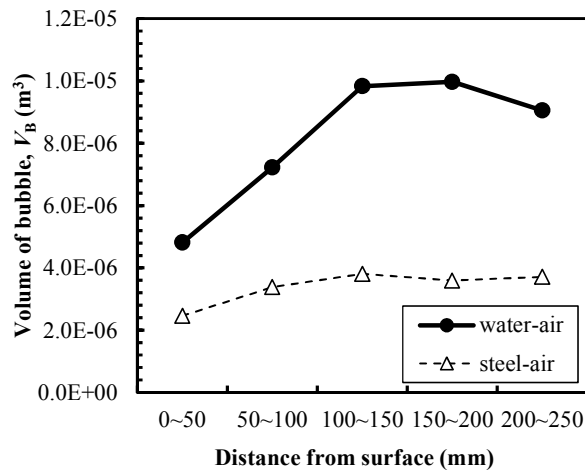


Fig. 2.50 Comparison of V_B between water-air and steel-air system.

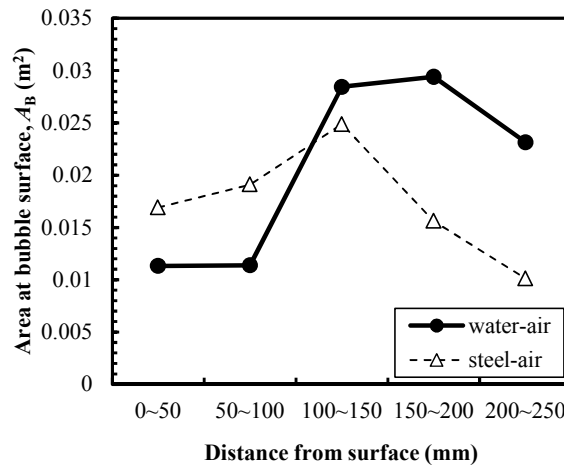


Fig. 2.51 Comparison of A_B between water-air and steel-air system.

(2-45)式を用いて算出した Water-air 系と Steel-air 系の平均気泡径分布を Fig. 2.52 に示す。平均気泡径は Steel-air 系の方が小さい結果となった。Water-air 系では細かい気泡も多数生成しているが、滝壺中心に近い部分では気泡同士が合体してサイズが大きくなっていると考えられる。一方、Steel-air 系では断続的に生成しているサイズの大きい気泡が目につきやすいが、小さい気泡も相当数生成していることが示唆される。なお、今回の Steel-air 系での計算では液相、気相の温度を全て 1873 K として計算したが、実際には温度の低いガスが巻き込まれて滝壺中で膨張している可能性、吸窒反応による体積変化もあり、より複雑な現象になっている可能性もある。今後、気相の温度や反応の取り扱いといった課題を解決していくことに加え、CFD の結果と実験結果の紐付けを進めていくことが必要である。

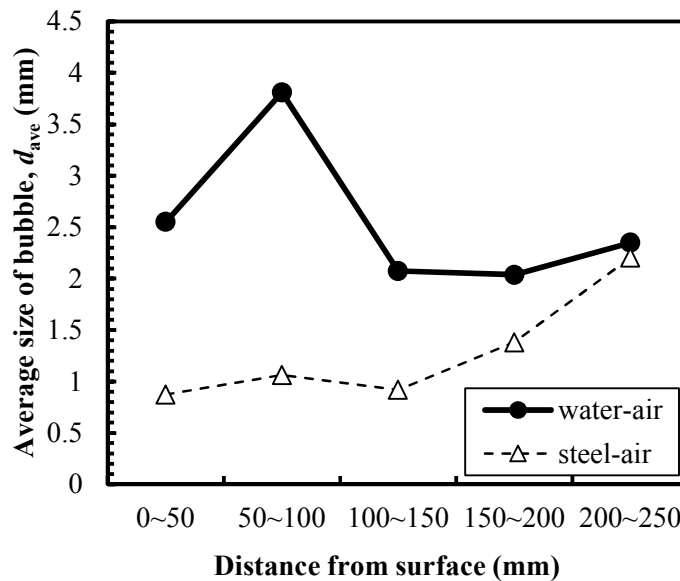


Fig. 2.52 Comparison of d_{Ave} between water-air and steel-air system.

2.4.4. 小括

転炉出鋼を想定した注入挙動を再現可能な水モデルの実験結果を評価するにあたり、CFDを使った気液界面積の算出を試みた。注入に伴って滝壺に巻き込まれるガス体積を調査するとともに、その様子を CFD で再現し、算出した滝壺部での気泡面積および速度分布を使って注入に伴うガス吸収挙動を解析した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 注入中の吸ガス挙動を評価可能な水モデル装置を構築し、吸ガス速度を容量係数 Ak_0 として定量評価できた。
- (2) 注入に伴って滝壺に巻き込まれる気泡の体積を実験および CFD で評価し、流体の void 率 F を 0.5 に設定することで実験結果を概ね整理できた。
- (3) CFD で算出した気泡表面積を用いて算出した滝壺での物質移動係数 k_B および底吹き実験から算出した物質移動係数 k_B の両者を、攪拌動力密度 ϵ を用いて説明できた。
- (4) 滝壺の気泡表面流速と気泡表面積から算出した $u_B^{1/2} \cdot A_B$ は滝壺中心の中段で極大を示し、この部分でガス吸収全体の 4 割が生じていると見積もられた。
- (5) 溶鋼系の滝壺部では、断続的に生成するサイズの大きい気泡に加え、1~2 mm 程度の気泡が相当数生成していることが示唆された。

2.5. 結言

本章では、注入に伴うガス吸収挙動を明らかにすることを目的とした水模型実験を行い、注入中の DO の経時変化を調査するとともに、DO 変化挙動に及ぼす注入高さ、ノズル径、雰囲気ガス濃度といった諸因子の影響を定量的に評価した。また、雰囲気ガス濃度の影響を考慮した上で、注入中の吸ガス挙動を定式化した。さらに、数値計算を用いて気泡表面積を算出し、注入実験結果から得た吸ガス容量係数から物質移動係数を求め、攪拌動力密度によって整理できることを示した。

2.6. 参考文献

- ¹ M. Sano, K. Kadoguchi and K. Mori : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24**(1984), 825.
- ² M. Takahashi, H. Matsuda, M. Sano and K. Mori : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27**(1987), 626.
- ³ K. Ito, K. Amano and H. Sakao : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28**(1988), 41.
- ⁴ T. Kitamura, K. Miyamoto, R. Tsujino, S. Mizoguchi and K. Kato : *ISIJ Int.*, **36**(1996) 395.
- ⁵ R. Yamanaka, K. Ogawa, H. Iritani and S. Koyama : *ISIJ Int.*, **32**(1992), 136.
- ⁶ K. Harashima, S. Mizoguchi, M. Matsuo and A. Kiyose : *ISIJ Int.*, **32**(1992), 111.
- ⁷ H. Tomono, K. Ozaki, S. Ura, K. Iwata and T. Suzuki : *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), S914 (in Japanese).
- ⁸ K. Yamanaka, M. Tada, Y. Shirota, K. Yamada and T. Nakayama : *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), S1083 (in Japanese).
- ⁹ S. Mukawa, Y. Mizukami and Y. Ueshima : *Tetsu-to-Hagané*, **84**(1998), 411 (in Japanese).
- ¹⁰ M. Shimada and R. Shimizu : *Tetsu-to-Hagané*, **45**(1959), 251 (in Japanese).
- ¹¹ S. Asai, I. Muchi : *Tetsu-to-Hagané*, **53**(1967), 746 (in Japanese).
- ¹² K. Iwata, T. Choh and M. Inouye : *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1922 (in Japanese).
- ¹³ T. Choh, K. Iwata and M. Inouye : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(1983), 598.
- ¹⁴ T. Choh, K. Iwata and M. Inouye : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(1983), 680.
- ¹⁵ A. Ohkawa, D. Kusabikari, Y. Kawai and N. Sakai : *Chem. Eng. Sci.*, **41**(1986), 2347.
- ¹⁶ E. V. D. Sande and J. Smith : *Chem. Eng. J.*, **10**(1975), 225.
- ¹⁷ K. Tojo and K. Miyanami : *Chem. Eng. J.*, **24**(1982), 89.
- ¹⁸ 第5版鉄鋼便覧第1巻, 日本鉄橋協会編, 丸善, 東京, (2014), 429.
- ¹⁹ Y. Habu, H. Kitaoka, Y. Yoshii, T. Emi, Y. Iida and T. Ueda : *Tetsu-to-Hagané*, **62**(1976), 1803 (in Japanese).
- ²⁰ Y. Abe, M. Nishimura, H. Katayama and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1955 (in Japanese).
- ²¹ M. Sano, K. Mori and T. Sato : *Tetsu-to-Hagané*, **63**(1977), 2308 (in Japanese).
- ²² M. Sano and K. Mori : *Tetsu-to-Hagané*, **64**(1978), 1714 (in Japanese).
- ²³ M. Sano, K. Mori and Y. Fujita : *Tetsu-to-Hagané*, **65**(1979), 1140 (in Japanese).
- ²⁴ M. Kawakami, N. Tomimoto, Y. Kitazawa, M. Okuyama and K. Ito : *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 285 (in Japanese).
- ²⁵ M. Iguchi, N. Takanashi, Y. Ogawa, N. Tokunaga and Z. Morita : *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 515 (in Japanese).
- ²⁶ O. Nakamura, T. Kumagai and K. Takatani : *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), 117 (in Japanese).
- ²⁷ O. Nakamura, M. Numata and K. Takatani : *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), 123 (in Japanese).
- ²⁸ A. K. Biń : *Chem. Eng. Sci.*, **48**(1993), 3585.
- ²⁹ A. Ohkawa, D. Kusabikari, Y. Kawai and N. Sakai : *Chem. Eng. Sci.*, **41**(1986), 2347.
- ³⁰ R. W. Sneath : *Water Pollut. Control*, **77**(1978), 408.
- ³¹ K. Funatsu, Y. Hsu, M. Noda and S. Sugawa : *Chem. Eng. Com.*, **73**(1988), 121.
- ³² J. Rodríguez-Avila, R. D. Morales and A. Nájera-Bastida : *ISIJ Int.*, **52**(2012), 814.
- ³³ OpenFOAM-The open source computational fluid dynamics(CFD) toolbox, OpenFOAM Foundation, <http://www.openfoam.org/>, (accessed 2019-04-21).
- ³⁴ Paraview-The Open-source, multi-platform data analysis and visualization application, Kitware, <https://www.paraview.org/>, (accessed 2019-04-21).
- ³⁵ S. Misra and R. J. Fruehan: Proc. AISTech 2004, AIST, Warrendale, PA, (2004), 1057.
- ³⁶ 化学工学便覧, 化学工学協会編, 丸善, 東京, (1988).
- ³⁷ K. Sakaguchi and K. Ito : *ISIJ-Int.*, **35**(1995), 1348.
- ³⁸ Y. Higuchi and Y. Shirota : *Tetsu-to-Hagané*, **86**(2000), 40 (in Japanese).
- ³⁹ M. Sano and K. Mori : *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 2451 (in Japanese).
- ⁴⁰ M. Iguchi, T. Chihara, T. Kuranaga, H. Ueda, S. Kodani and Z. Morita : *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 742 (in Japanese).
- ⁴¹ M. Iguchi, Y. Demoto, N. Sugawara and Z. Morita : *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), 407 (in Japanese).

3. 溶鋼への窒素ガス吹込み時の窒素吸収挙動解析

3.1. 緒言

製鋼工程において溶鉄へのガス吹込みは一般的な精錬操作であり、底吹き転炉や LF、CAS、RH 等多くの精錬設備において、窒素、アルゴンといったガス吹込みが行われている。各設備では、ガス吹込みに伴い合金添加や精錬反応によって局所的に変化した溶鋼成分の均一混合、気泡への介在物付着に伴う清浄化の他、加窒鋼(N \geq 120 ppm)では吹き込んだ窒素の気泡表面を介して溶鋼に窒素を吸収させることによる窒素濃度の調整といった多様な効果が期待される。このため、これまでに溶鉄中へのガス吹込みに関連する物理的、化学的な調査が数多く報告されてきた。

例えば、溶鉄へガスを吹き込んだ際の気泡径¹⁾の他、水、水銀での実験結果から溶鉄での気泡群の上昇速度を推定した研究²⁾、溶鉄に窒素ガスを吹き込んだ際の気泡頻度、ガスホールドアップ、上昇速度³⁾が報告されている。しかしながら、溶鉄系は高温であるため実験が困難であることに加え、水と異なり直接観察できないため、X 線を使って気泡挙動を調査した例⁴⁾を除けば、音響学的方法もしくは探針法を使った間接的な気泡特性の調査が多い。一方、溶鉄に窒素を吹き込んだ際の窒素挙動^{5,6,7)}が報告されているが、反応界面積を評価するのが困難であることから、これまでの報告の多くは溶鉄への窒素吸収挙動を物質移動係数と反応界面積を分離しない容量係数として取り扱ってきた。溶鉄中でのガス吸収挙動をより詳細に議論するには、両者を分けた検討が必要である。ところで、近年の CFD(Computational Fluid Dynamics)は飛躍的に発展してきており、VOF(Volume of Fluid)法を用いた非定常解析により、液相に気相を吹き込んだ際の気泡径を始め、気泡形状や表面積を精度良く計算できる結果^{8,9)}が報告されている。この手法を溶鉄系に適用することで、溶鉄へガスを吹き込んだ際の気泡挙動に関して、気泡の膨張、合体や分裂を加味した詳細な検討を進められることが期待できる。

そこで、3 章では溶鋼へ窒素ガスを吹き込んだ際の窒素挙動を実験的に調査することに加え、その際の溶鋼中の気泡挙動をCFDで再現し、反応界面積と物質移動係数を分離して評価するとともに、吸窒反応の物質移動係数を攪拌強度で整理することを試みた。

3.2. 実験および解析方法

3.2.1. 溶鋼実験

小型炉を用いてアルミ脱酸鋼に窒素ガスを吹き込んだ際の溶鋼中窒素濃度の経時変化を調査した。溶鋼量は 10、14、200kg の 3 水準で合計 5ch 実施した。実験条件を Table 3.1、溶鋼組成を Table 3.2 に示す。

Expt. A から C は溶鋼量を 10、14 kg とした実験であり、Fig. 3.1 に示す雰囲気調整炉内で電解鉄をカーボンヒーターで昇温、溶解し、成分調整した後、底吹きガスをアルゴンから窒素に切り替えた。雰囲気調整炉内の MgO ルツボ底部には Al₂O₃ 製多孔質体を設置しており、直径 10 mm の円周上に等間隔に配置されたφ1 mm の細孔 6 箇所から底吹きガスを吹き込んだ。炉内は底吹きガスとは別系統で導入したアルゴンガスの押し出し流れが形成される構造であり、湯面上部からもアルゴンガスを吹き付けることで、炉底から吹き込まれた窒素ガスは湯面上に到達した後、速やかに系外に排出される。窒素ガス吹き込み中は溶鋼温度を 1873 K 一定に保持し、窒素ガス吹き込み開始から 25 分の間に所定間隔で溶鋼サンプルを採取し、実験後に化学分析に供することで、溶鋼中窒素濃度の経時変化を調査した。なお、Expt. B において炉頂部の炉内監視用覗き窓から底吹き時の浴面を動画で記録した。また、Expt. D および E は溶鋼量を 200 kg とした実験であり、Fig. 3.2 に示す大気溶解炉内で電解鉄を高周波誘導加熱して昇温、溶解し、成分調整した後、溶鋼中に MgO-Al₂O₃ 製のランス(内径:φ6 mm、外径φ16 mm)を静止湯面から 300 mm 位置に浸漬し、窒素ガスを吹き込んだ。MgO-Al₂O₃ 製ルツボの上部は高温用耐火断熱材で覆い、湯面と断熱材の間にアルゴンガスを 100 NL/min 流すことで大気の進入を防ぎ、吸窒を抑制した。窒素ガス吹き込み中は溶鋼温度を 1873 K に保持し、窒素ガス吹き込み開始から 17~25 分間の溶鋼中窒素濃度の経時変化を調査した。

Table 3.1 Experimental conditions.

Item	Expt. A	Expt. B	Expt. C	Expt. D	Expt. E
Heating method	Carbon heater			Induction	
Metal weight (kg)	10.0		14.0	200	
Temperature (K)	1873				
Atmosphere (kPa)	Ar, 101.3				
Bubbling method	Bottom bubbling			Lance bubbling	
N ₂ gas flow rate (NL/min)	0.2	0.5		7.0	10.0

Table 3.2 Initial composition of steel (mass%)

	C	S	Al	O	N
Expt. A~C	0.06	<0.001	0.08	<0.002	<0.002
Expt. D, E	0.05	<0.001	0.07	<0.002	0.0040

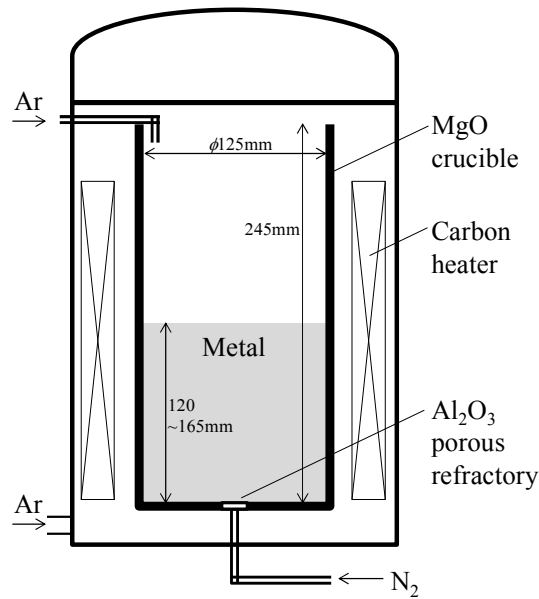


Fig. 3.1 Experimental apparatus(Expt. A,B and C).

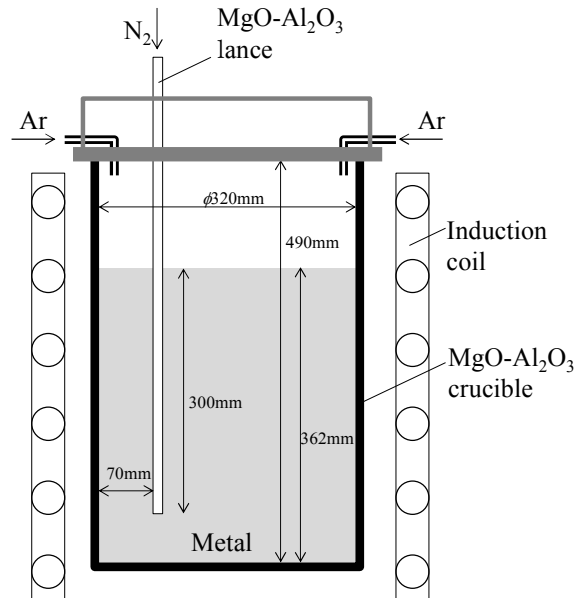


Fig. 3.2 Experimental apparatus(Expt. D and E).

3.2.2. CFD

前述した Expt. A から E を模擬して Case A から E とし、加えて本研究と同様に溶鋼 0.334 kg に窒素を吹き込んだ Sano らの実験⁵⁾を Case F として、VOF 法を用いた非定常解析により溶鋼中の気泡挙動の再現を試みた。解析には OpenFOAM 4.1¹⁰⁾の非定常 VOF ソルバーである compressibleInterFoam を用いた。このソルバーを用いることで、液相に吹き込まれた気相に作用する静圧や、吹き込まれた気相の温度上昇に伴う膨張、上昇中の気泡の合体や分裂を考慮できる。基礎式を(3-1)から(3-7)式に示す。ここで、 ρ :密度(kg/m³)、 \mathbf{u} :流速(m/s)、 P :圧力(Pa)、 Θ :粘性応力(kg/(m²・s²))、 f_{st} :表面張力項(kg/(m²・s²))、 \mathbf{g} :重力加速度(m/s²)、 T :温度(K)、 α :熱拡散率(m²/s)、 K_e :運動エネルギー(=1/2・| \mathbf{u} |²)、 F :流体の void 率(-)、 C_v :定容比熱(J/(kg・K))、 M :気体の分子量(kg/mol)、 R :気体定数(J/(mol・K))であり、添え字の l, g はそれぞれ液相、気相を示す。なお、

ポスト処理にはオープンソースの可視化プログラムである ParaView 5.0.1¹¹⁾を用いた。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \Theta + f_{st} + \rho \mathbf{g} \quad (3-2)$$

$$\frac{\partial \rho T}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} T - \nabla \cdot \alpha \nabla T + \left(\nabla \cdot (\mathbf{u} P) + \frac{\partial \rho K_e}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} K_e) \right) \cdot \left(\frac{F}{C_{v,l}} + \frac{1-F}{C_{v,g}} \right) = 0 \quad (3-3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (F \mathbf{u}) = 0 \quad (3-4)$$

$$\rho = \rho_l F + \rho_g (1 - F) \quad (3-5)$$

$$\rho_l = \text{const.} \quad (3-6)$$

$$\rho_g = M \cdot P / (RT) \quad (3-7)$$

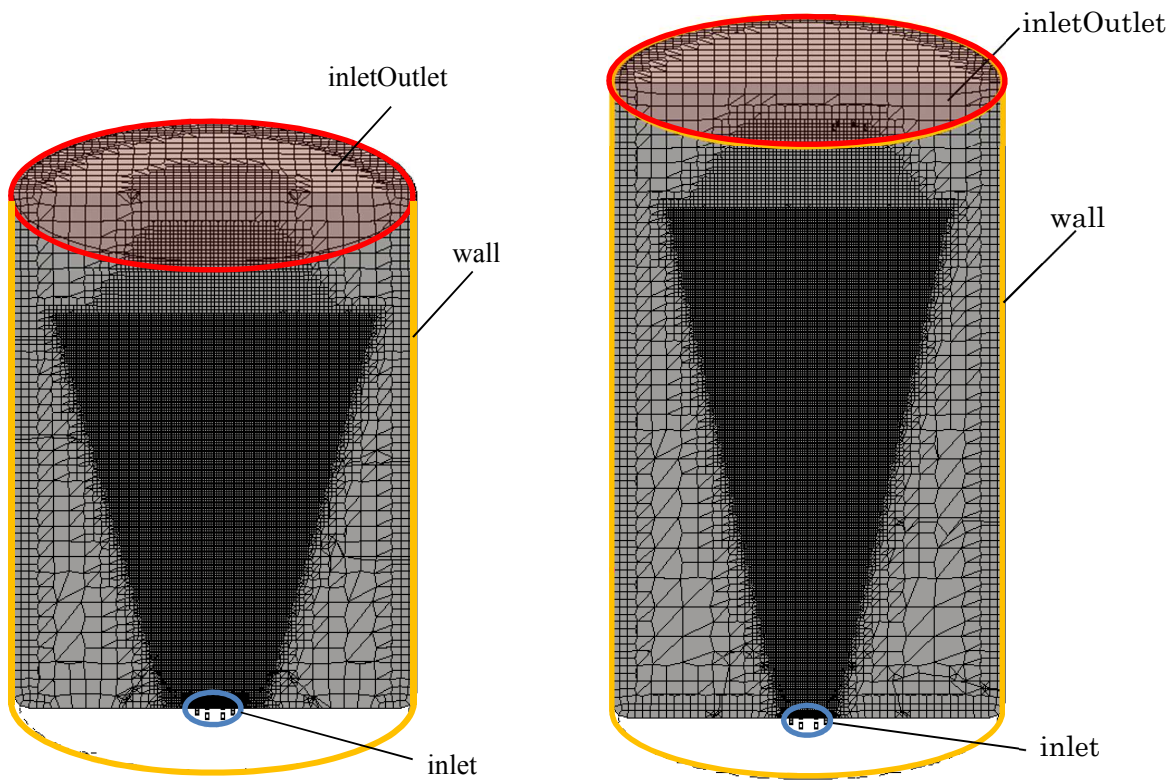
解析条件を Table 3.3、境界条件を Table 3.4、各条件の計算格子を Fig. 3.3 に示す。液相として溶鋼、気相として窒素を設定した。Case A から E の液相温度は 1873 K とし、気相温度はガス吹込み位置近傍に設置した熱電対の測定値を考慮して 573 K とした。なお、Case F における液相温度は 1853 K とし、吹込み時のガス温度は不明であったため、今回は本研究と同じ 573 K として計算した。また、2.2 節で示したように水モデルでの気泡巻込みを再現した計算では流体の void 率 $F=0.5 \sim 0.6$ とした際に最も実験結果を再現できたことから、本研究では $F=0.5$ となる境界を気液界面として取り扱った。本研究では溶鋼の表面張力 σ を 1.72 N/m として取り扱ったが、 σ は溶鋼中 N 濃度の増加にしたがって減少し¹²⁾、気泡の分裂挙動が変わると考えられる。また、吹き込んだ窒素が溶鋼に吸収された場合、浮上途中で気泡径が減少すると考えられる。今回の計算では σ の変化や窒素吸収に伴う気泡径減少挙動は考慮していないが、今後、これらの反応を考慮したソルバーで計算することで、より現実に近い現象を検討できると考えられる。

Table 3.3 Simulation settings.

Item	Setting
Solver	OpenFOAM 4.1 compressibleInterFoam
Time marching	Euler explicit
Convection term scheme	Upwind method
System	Steel-N ₂
Temperature	Steel:1873, 1853K, Gas:573K
Fluid density	Liquid:7000 kg/m ³ , Gas(N ₂):0.59 kg/m ³
Fluid viscosity	Liquid:4.54 mPa·s, Gas(N ₂):0.028 mPa·s
Surface tension	1.72 N/m

Table 3.4 Boundary conditions.

	Pressure	Velocity	Liquid ratio
inlet	zero gradient	fixed value	0
inletOutlet	fixed value	zero gradient	zero gradient
wall	fixed value	no slip	zero gradient

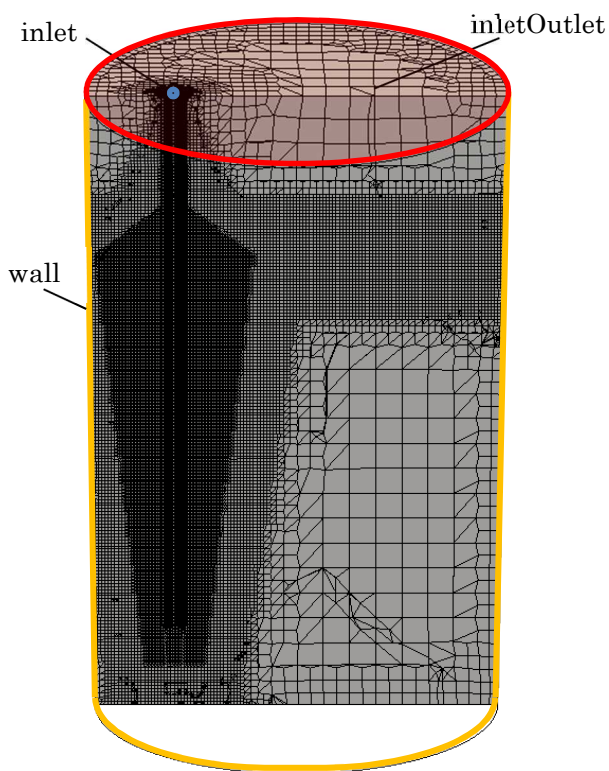


(a) Case A and B: 10 kg steel

(number of mesh : 2.6M, minimum size : 1.0 mm)

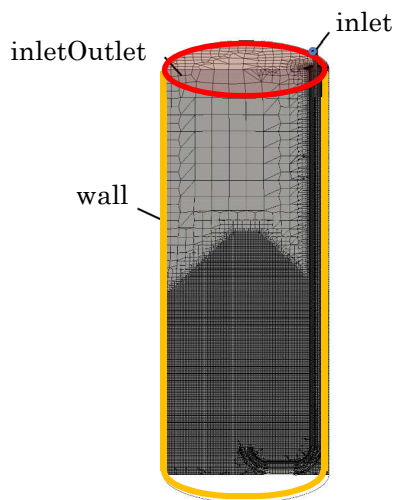
(b) Case C: 14 kg steel

(number of mesh : 2.6M, minimum size : 1.0 mm)



(c) Case D and E : 200 kg steel

(number of mesh : 2.2M, minimum size : 2.0 mm)



(d) Case F: 0.334 kg steel

(number of mesh : 3.9M, minimum size : 0.5 mm)

Fig. 3.3 Mesh configuration.

3.3. 実験結果

3.3.1. 溶鋼中窒素濃度の経時変化

窒素ガス吹込み中の溶鋼中窒素濃度の経時変化を Fig. 3.4 に示す。時間経過に従って窒素濃度が上昇し、底吹き窒素ガス流量が多い条件ほど窒素濃度の増加速度は大きかった。また、同じ流量の窒素ガスを吹き込んだ Expt. B と C を比較すると、前半は両者とも概ね同じ速度で窒素濃度が増加したが、後半は Expt. C の窒素濃度の増加速度が低下した。

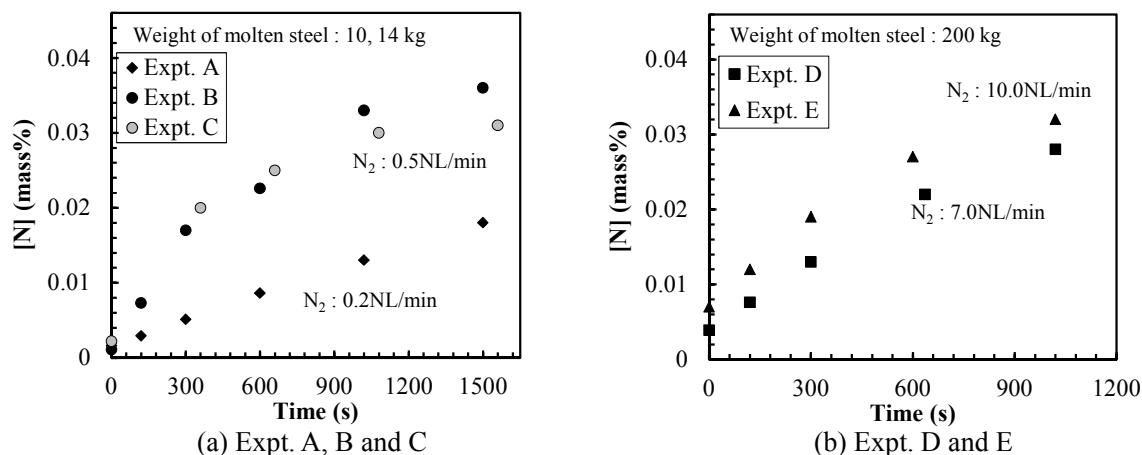


Fig. 3.4 Changes of [N] during bubbling.

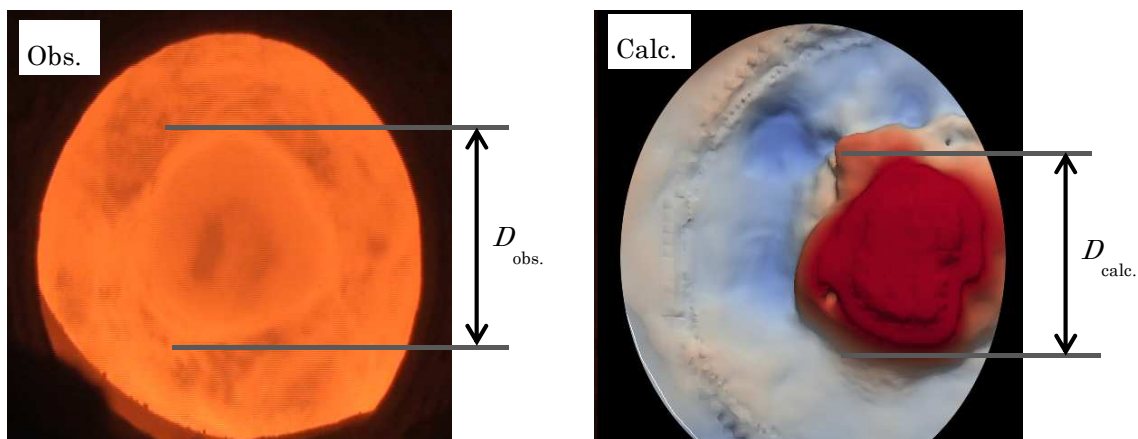
3.3.2. ガス吹込み中の湯面

溶鋼 10 kg に窒素を 0.5 NL/min 吹き込んだ Expt. B の湯面を撮影した例、ならびに、Expt. B の条件を CFD で再現した Case B において、気液界面($F=0.5$)を湯面観察時と同じ角度から描写した図を Fig. 3.5 示す。Fig. 3.5(a)に示すように、窒素ガスを吹き込むことで Al_2O_3 製多孔質体直上の湯面が盛り上がる様子が観察された。Fig. 3.5(b)の濃淡はルツボ底部から 120 mm(静止浴面高さ)を基準とした高低差を示しており、CFD でも気相吹込みにより inlet 直上の気液界面が盛り上がる様子が再現できた。撮影した動画から静止画に変換し、最大プルーム径を算出した結果と、同様に CFD の結果から算出した最大プルーム径の比較を Fig. 3.6 に示す。横軸は CFD でルツボ内の溶鋼流れが定常に達したと考えられるガス吹込み開始後 60 秒を基準とした時間とした。最大プルーム径の平均値は実測した方が大きい結果となったが、両者は概ね同じ傾向を示しており、CFD によって溶鋼へのガス吹込み状況が再現できていると考えられる。

3.3.3. 気泡生成時間

Sano ら^{2),5)}はノズル内の圧力変化の測定結果から求めた気泡生成時間 t_f を 0.04~0.05 s 程度と報告しており、本研究でも CFD の結果からノズル内の圧力変化を算出し、気泡生成時間を比較した。Fig. 3.7 に CFD で求めた Case F のノズル先端部の圧力の経時変化を示す。ノズル先端部の圧力が 110 kPa 以上となる間隔を気泡生成時間とすると、Sano らの実験を再現した Case F での気泡生成時間は 0.04 s と算出された。CFD では耐火物との接触角や溶鋼組成の影響は考慮できていないものの、両者は概ね同じ傾向を示しており、気泡生成頻度の面からも CFD による溶鋼中の気泡生成挙動が概ね再現できていることが確認できた。なお、ノズル先端部の圧力が 110 kPa を超え

た後(気泡離脱後)の圧力振動は、次の気泡生成挙動と連動しており、圧力に応じてノズル先端部で気泡径が増大していると考えられる。



(a) Observed

(b) Calculated

Fig. 3.5 View of metal surface during bubbling (Expt. B and Case B)

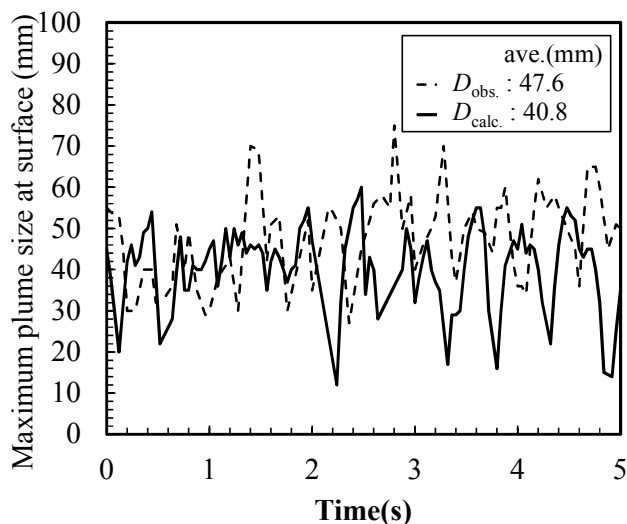


Fig. 3.6 Changes of maximum plume size at surface (Expt. B and Case B).

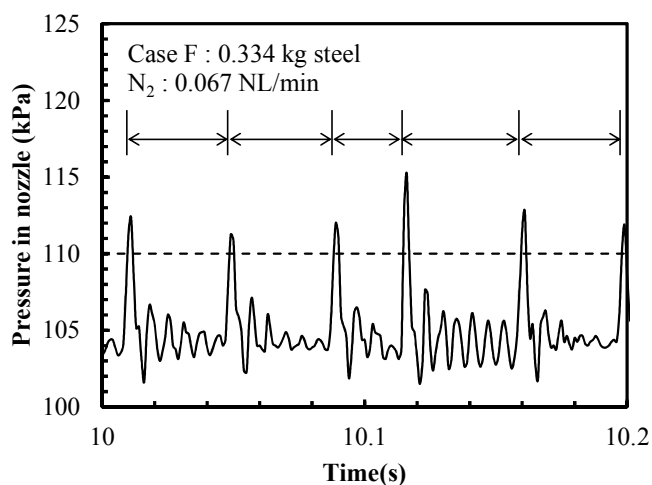


Fig. 3.7 Changes of pressure in nozzle (Case F).

3.4. 考察

3.4.1. 見掛けの吸窒速度定数の比較

得られた実験結果に対して溶鋼内の窒素の物質移動律速を仮定し、(3-8)式に示した1次の速度式で整理した。ここで、[%N]:溶鋼中窒素濃度(mass%)、 Ak_{ov} :全吸窒容量係数(m^3/s)、 V :溶鋼体積(m^3)、 t :時間(s)である。添え字の e および 0 はそれぞれ平衡値、初期値を示す。結果を整理するにあたり、溶鋼中窒素濃度は底吹きの影響が大きいと考え、(3-8)式中の平衡窒素濃度 [%N] $_e$ は(3-9)式¹³⁾から窒素分圧 $P_{N_2}=1 \text{ atm}$ として算出した。ここで、 f_N :窒素の活量係数(-)、 R :気体定数($J/(K \cdot mol)$)、 T :温度(K)である。(3-8)式にしたがって実験結果を整理した結果を Fig. 3.8 に示す。Fig. 3.8(b)には Sano ら⁵⁾の実験結果から同様に1次の速度式で整理した結果を載せる。Fig. 3.8 の実験点を最少二乗法で原点を通るように整理したところ、Expt. C を除き、各条件とも概ね直線関係が得られ、この直線の傾きから Ak_{ov} を算出した。Expt. C は湯面高さが高かったため、上部に設置した配管から吹き付けたアルゴンガスによってガス側の物質移動が促進され、脱窒が進行したと考えられる。

$$\ln \left(\frac{[\%N]_e - [\%N]_0}{[\%N]_e - [\%N]} \right) = \frac{Ak_{ov}}{V} t \quad (3-8)$$

$$[\%N]_e = \frac{\sqrt{P_{N_2}}}{f_N} \cdot \exp \left(-\frac{9916 + 20.17T}{RT} \right) \quad (3-9)^{13)}$$

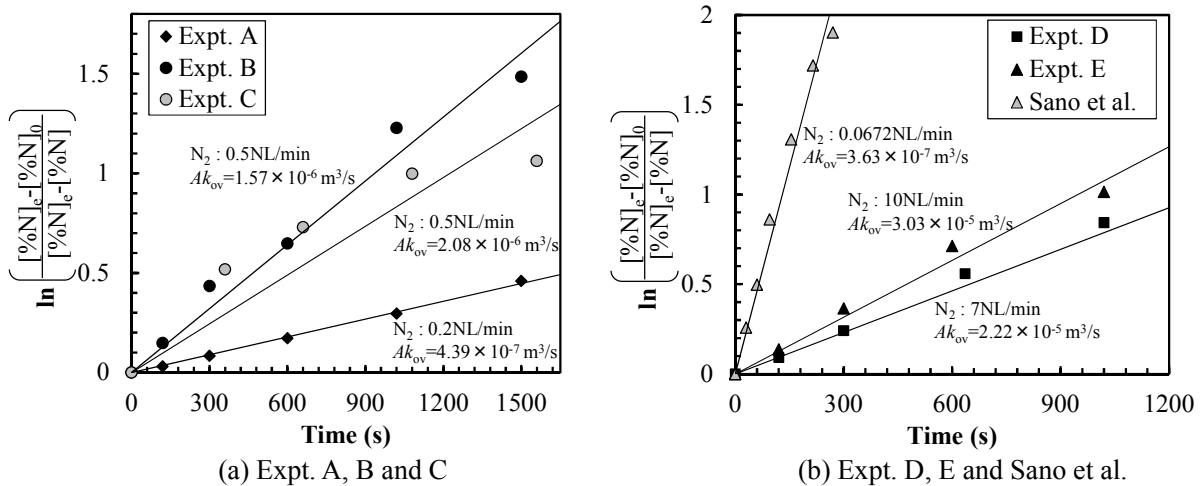


Fig. 3.8 First order plot for the absorption of nitrogen.

Kawakami ら⁶⁾は横軸に吹込みガス流量 Q (NL/min)、縦軸に Ak_{ov} (cm^3/s)を浴深 H (cm)で除した Ak_{ov}/H (cm^2/s)で整理することで、吸窒速度を既往研究と比較している。そこで、同様の方法で本実験結果の整理した結果を Fig. 3.9 に示す。なお、Sano らの実験結果から算出した Ak_{ov} (cm/s)は 1853 K での値であるため、Amano らが報告している見掛けの活性化エネルギー $E_a=22 \text{ kcal/mol}$ ¹⁴⁾=92048 J/molを用いて 1873 K での値に換算した。図中の実線は吹込みガス流量 Q に対

して傾き 0.65 で引いた直線であり、本実験結果は概ねこの直線で整理できた。しかしながら、この整理方法では横軸が m^3/s 、縦軸が m^2/s の次元であり、物理的な意味付けが十分でなく、スケールアップを考える場合には使いにくい。そこで、CFD で求めた気液界面積 A を用いて容量係数 Ak_{OV} から物質移動係数 k_{OV} を分離して評価することに加え、化学工学の分野で混合の評価手法として良く用いられている攪拌動力密度 ε で整理することを試みた。

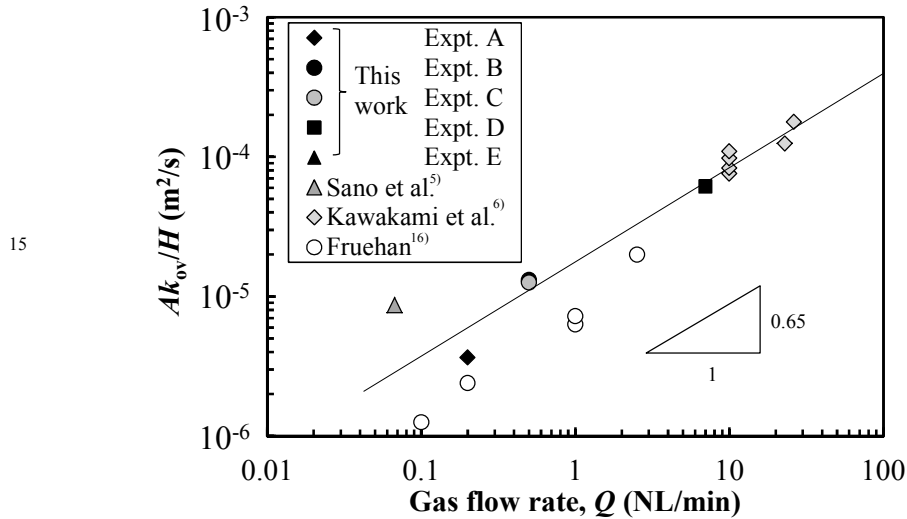


Fig. 3.9 Comparison of Ak_{OV}/H among the present results and the published data.

3.4.2. 気液界面積

CFD でガス吹込みといった気液界面が生じる条件を計算する場合、気泡周りの格子数が十分でないで気泡形状を捉えられず、界面積が実際よりも低く算出される。一方、格子数を増やしすぎると計算負荷が増大する課題が生じる。そこで、本報では Case B の条件において、Fig. 3.10 に示すように格子数を 16 万から 660 万まで変えた条件で計算し、気泡周りの解像度が気液界面積に及ぼす影響を検討した。

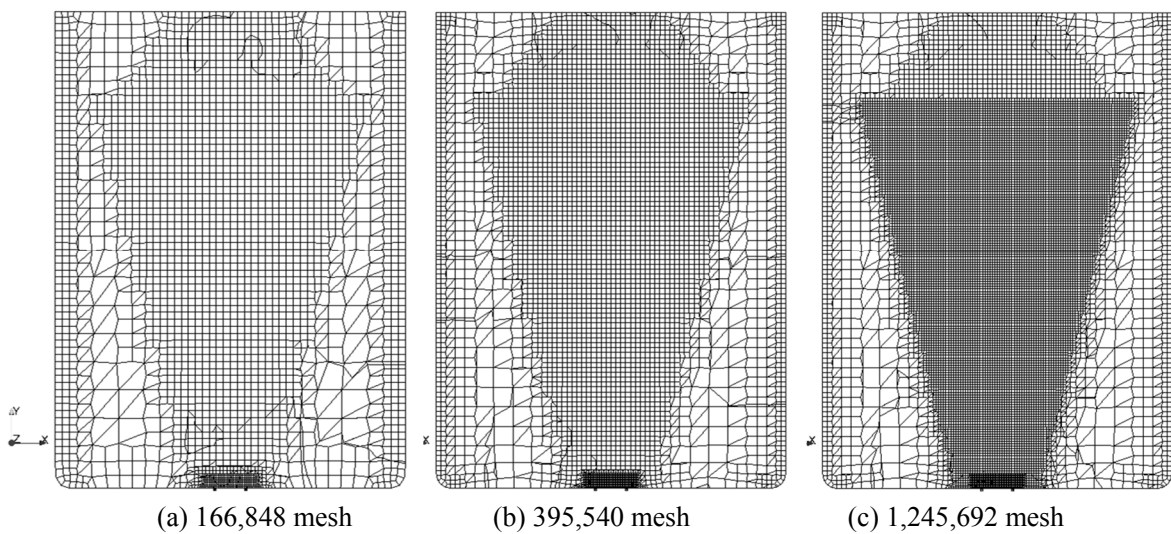


Fig. 3.10-1 Mesh configuration in Case B.

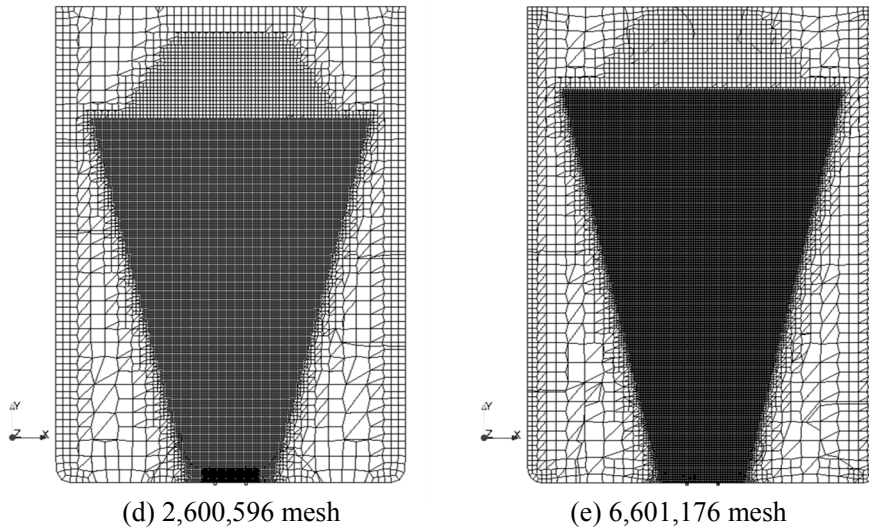


Fig. 3.10-2 Mesh configuration in Case B.

格子数と気液界面積の関係を Fig. 3.11 に示す。Fig. 3.11 の縦軸は気泡および自由表面の両者を含む全気液界面積 A_{F+B} である。Case B の条件では格子数が 120 万以下の領域では格子数を増加させることで A_{F+B} が増加したが、格子数が 120 万以上の領域では格子数を増加させても A_{F+B} は大きく変わらなかった。(3-10)式に後述する CFD で算出した液相中の総気泡体積 $V_{B,all}(=0.0000124 \text{ m}^3)$ および総気泡表面積 $A_{B,all}(=0.0040 \text{ m}^2)$ を代入して算出した Case B の平均気泡径 $D_{B,ave.}=18.7 \text{ mm}$ から考えると、信頼性を持って界面積を評価するには平均気泡径を少なくとも 10 個程度の格子で表現できるだけの格子解像度が必要と考えられる。以後の考察では、格子数を 260 万として検討し、他の Case でも同程度の格子解像度で計算した。ここで、 $D_{B,ave.}$:真球を仮定した際の平均気泡径(m)、 $V_{B,all}$:液相中の総気泡体積(m^3)、 $A_{B,all}$:総気泡表面積(m^2)である。

$$D_{B,ave.} = 6 \cdot V_{B,all} / A_{B,all} \quad (3-10)$$

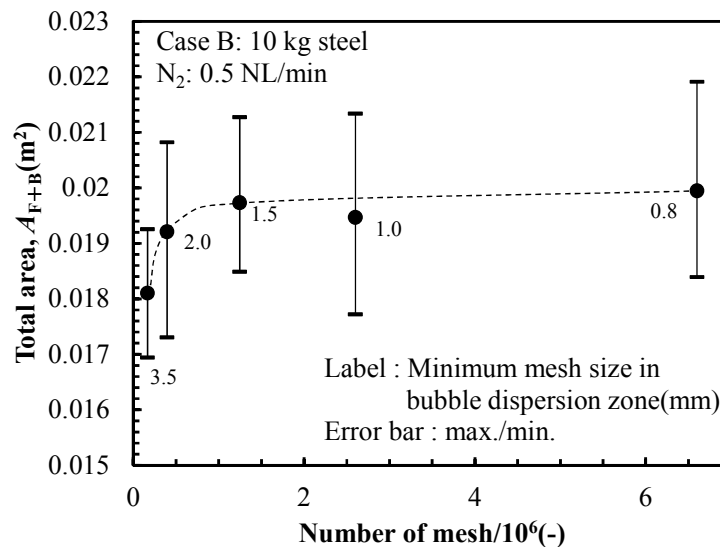


Fig. 3.11 Relation between number of mesh and total area in Case B.

3.4.3. 全物質移動係数と攪拌動力密度の関係

上記を踏まえ、実験結果から求めた Ak_{OV} とCFDで算出した全気液界面積 A_{F+B} を使って窒素ガス吹込み時の全物質移動係数 k_{OV} を求め、攪拌動力密度 ε との関係を調査した。なお、底吹きに伴う ε はTable 3.1およびTable 3.5に示した値の中から必要な値を抽出して(3-11)式¹⁶⁾に代入して算出した。Expt. DおよびEでは既往文献¹⁷⁾に記載の方法で算出した誘導加熱に伴う $\varepsilon=65$ W/tonを加算した値を検討に用いた。ここで、 ε :攪拌動力密度(W/ton)、 W :溶鋼重量(ton)、 Q_g :底吹きガス流量(Nm³/s)、 ρ_L :浴密度(kg/m³)、 g :重力加速度(m/s²)、 h :ガス吹込み深さ(m)、 P :雰囲気圧力(Pa)、 η :寄与率(-)、 $T_{n,l}$:ガス、液体の温度(K)であり、 η は既往文献¹⁶⁾と同様に0.06とした。

$$\varepsilon = 371 \cdot (Q_g/W) \cdot T_l \cdot \{\ln(1 + \rho_L \cdot g \cdot h/P) + \eta(1 - T_n/T_l)\} \quad (3-11)^{11)}$$

Table 3.5 Experimental conditions in different authors.

Author	Weight of steel (kg)	Diameter of vessel (m)	Height of steel (m)	Gas flow rate (NL/min)	Bubbling depth (m)	Inner diameter of nozzle (mm)
Expt. A	10.0	0.125	0.120	0.20	0.120	$\phi 1.0 \times 6$
Expt. B	10.0	0.125	0.120	0.50	0.120	$\phi 1.0 \times 6$
Expt. C	14.0	0.125	0.165	0.50	0.165	$\phi 1.0 \times 6$
Expt. D	200.0	0.320	0.362	7.0	0.30	$\phi 6.0$
Expt. E	200.0	0.320	0.362	10.0	0.30	$\phi 6.0$
Sano et al.	0.334	0.038	0.042	0.067	0.032	$\phi 1.0$

k_{OV} を ε に対してプロットした図をFig. 3.12に示す。 k_{OV} は ε で整理でき、0.91乗で比例する結果となった。 k_{OV} は気泡からの吸窒に加え、自由表面からの脱窒が含まれているにも関わらず ε で整理できたのは、純窒素を底吹きした本実験では、自由表面からの脱窒よりも気泡からの吸窒が支配的であったためと考えられる。しかしながら、今回算出した k_{OV} のままではExpt. Cのように実験結果を十分に説明できない場合がある。そこで、 k_{OV} を自由表面と気泡表面の項目に分離するために、まず A_{F+B} を自由表面積 A_F および気泡表面積 A_B に分離して評価することを試みた。

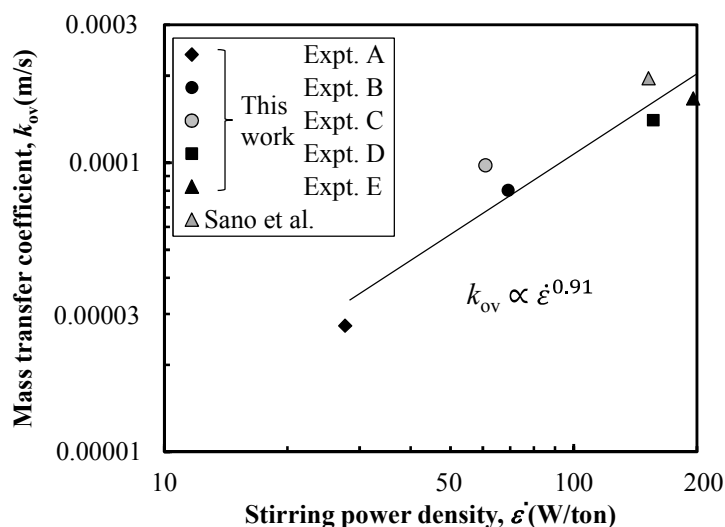


Fig. 3.12 Relation between stirring power density, ε and mass transfer coefficient, k_{OV} .

3.4.4. 気泡および自由表面の面積

溶鋼に窒素を吹き込んだ場合、生成した気泡は窒素を含んだまま溶鋼中を上昇し、自由表面に達して溶鋼上面の雰囲気へ散逸する。この時、自由表面で破泡して形成された界面を正確に気泡と自由表面に分離するのは困難である。そこで、本報では Fig. 3.13 に示すように Bubble passing zone を設定し、(3-12)式に示すように、Bubble passing zone 内に含まれる自由表面を含む全気液界面積 A_P から Bubble passing zone の横断面積 A_C を除いた面積を気泡表面積 A_B と定義した。また、(3-13)式に示すように、計算格子内の全気液界面積 A_{F+B} から気泡表面積 A_B を除いた面積を自由表面の面積 A_F と定義した。この取扱いによって、 A_B には液相中の気泡表面積および気泡が自由表面に到達して自由表面が乱れて増加した面積が含まれることになる。

$$A_B = A_P - A_C \quad (3-12)$$

$$A_F = A_{F+B} - A_B \quad (3-13)$$

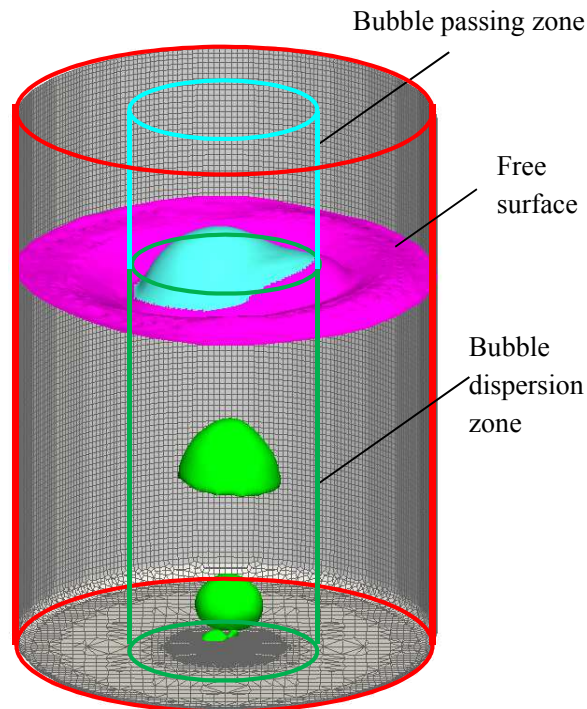


Fig. 3.13 Evaluation method of bubble dispersion zone and free surface.

Case B において A_C をルツボ横断面積の 10%とした条件での気泡および自由表面の面積の経時変化を Fig. 3.14 に示す。全気液界面積 $A_{F+B}=0.01905 \text{ m}^2$ のうち、 A_B は 0.00386 m^2 であり、全体の約 20%程度と算出された。今回、 A_{F+B} に占める A_B の割合を調査するため、 A_C の大きさをルツボ横断面積の 5%から 50%まで変えて検討したが、 A_{F+B} に占める A_B の割合は 20%程度で大きく変化しなかった。 A_C を過度に大きく設定すると、 A_B に自由表面の乱れの影響が現れてくるため、本報では A_C の大きさを計算結果の変動が少なかったルツボ断面積の 10%に設定して Case A から F までの A_B および A_F を評価した。

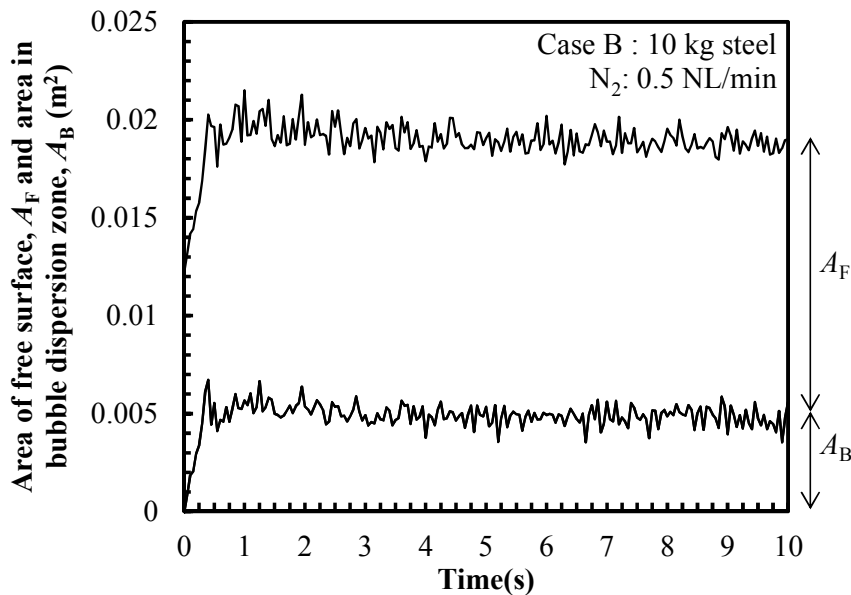


Fig. 3.14 Changes of area of free surface and area in bubble dispersion zone in Case B.

3.4.5. 気泡および自由表面での吸窒反応の物質移動係数

前述した全物質移動係数 k_{OV} には気泡からの吸窒と自由表面からの脱窒成分が含まれているため、(3-14)式および(3-15)式¹⁸⁾を使って気泡からの吸窒、もしくは自由表面からの脱窒における物質移動係数 k_m を分離して評価することを試みた。ここで、下付き F:自由表面、下付き B:気泡表面、A:表面積(m^2)、*:界面、 k_m :液側の物質移動係数(m/s)、 k_r :化学反応速度定数(m/(% \cdot s))、 K_{N_2} :平衡定数、 P_{N_2} :窒素分圧(Pa)、 k_g :ガス側の物質移動係数(m/s)、R:気体定数(J/(K \cdot mol))、T:温度(K)、 M_{N_2} :窒素のモル重量(kg/mol)である。

気泡側の物質移動係数を検討する際、表面積AとしてCFDで算出した気泡の表面積 A_B を代入し、 $[\%N]_e$ は(3-9)式から求めた0.046%を代入した。また、自由表面側移動係数を検討する際、表面積Aとして同様にCFDで算出した自由表面の面積 A_F を代入し、自由表面に達した窒素ガスは直ちにアルゴンガスで希釈されると仮定し、 $[\%N]_e$ は0%とした。純窒素ガスを吹き込んだ際の吸窒では溶鋼側物質移動律速である^{6,18)}と報告されているが、 k_r はHarashimaらの推定式¹⁹⁾に溶鋼成分を代入して算出し、 k_g は1 atmでの報告値^{14,20,21)}を参考に、自由表面では $k_{g,F}=0.008$ m/sとし、気泡中は $k_{g,B}=0.08$ m/sに設定した。これら k_r および k_g を(3-15)式に代入し、実験結果との誤差が最少になるように収束させて気泡側の $k_{m,B}$ および自由表面側の $k_{m,F}$ を決定した。 $k_{m,B}$ および $k_{m,F}$ を攪拌動力密度 ϵ に対してプロットした図をFig. 3.15に示す。自由表面側で一部外れる場合があったが、気泡側および自由表面側ともに k_m は攪拌動力密度 ϵ で整理でき、 ϵ に対して $k_{m,B}$ は0.60乗、 $k_{m,F}$ は0.63乗に比例する結果を得た。得られた実験式を(3-16)式および(3-17)式に示す。 $k_{m,B}$ は $k_{m,F}$ よりも5~30倍程度大きい値であり、この傾向は、気泡反応速度が表面反応速度よりも1桁大きいとした既往の知見⁷⁾と矛盾しない結果であった。この時、溶鉄中窒素の拡散係数 D_N を 0.92×10^{-4} m²/s²²⁾とし、 $k_{m,B}$ を 3.0×10^{-4} m/s、 $k_{m,F}$ を 2.0×10^{-5} m/sと仮定し、境膜説に従って境膜厚 $\delta(=D_N/k_m)$ を計算すると、気泡側で0.031 mm、自由表面側で0.460 mmと見積もられた。境膜厚は攪拌に伴う気泡もしくは自由表面における気液間の相対速度に影響を受けると考えられるが、統計だった定量的な評価には至っておらず、今後の課題の一つであると考えられる。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \left. \frac{d[\%N]}{dt} \right|_F + \left. \frac{d[\%N]}{dt} \right|_B \quad (3-14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\%N]}{dt} &= \frac{A}{V} k_m ([\%N] - [\%N]^*) \\ &= \frac{A}{V} k_r ([\%N]^*{}^2 - K_N^2 P_{N_2}^*) \\ &= \frac{A}{V} k_g \frac{P}{RT} \cdot \frac{100M_{N_2}}{\rho} \ln \left(\frac{P - P_{N_2}}{P - P_{N_2}^*} \right) \end{aligned} \quad (3-15)$$

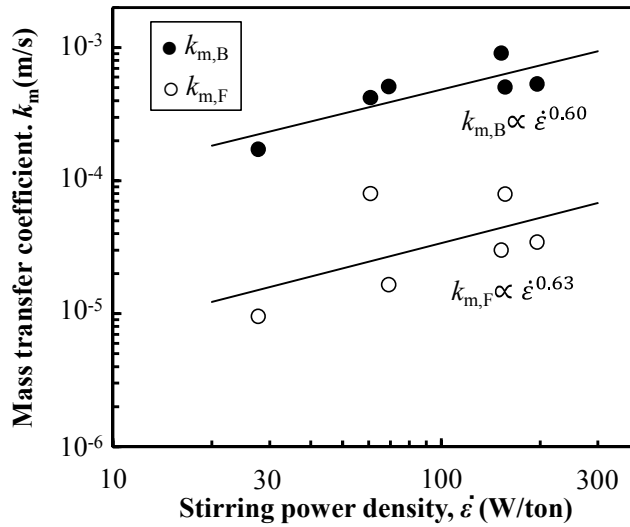


Fig. 3.15 Relation between stirring power density, $\dot{\epsilon}$ and mass transfer coefficient, k_m .

$$\log k_{m,B} = 0.6043 \cdot \log \dot{\epsilon} - 4.523 \quad (3-16)$$

$$\log k_{m,F} = 0.6320 \cdot \log \dot{\epsilon} - 5.734 \quad (3-17)$$

物質移動係数 k_m と攪拌動力密度 $\dot{\epsilon}$ の関係について考察を試みる。気泡側の物質移動係数 $k_{m,B}$ が浸透説に従い、(3-18)式で表されると仮定する。ここで、 D_N :拡散係数(m^2/s)、 U_s :気泡スリップ速度(=気泡上昇速度: U_G —液側上昇速度: U_L , m/s)、 d_B :気泡径(m)である。既往報告²³⁾では $U_G = \sqrt{0.5 \cdot d_B \cdot g}$ として気泡上昇速度が気泡径の関数になると報告されているが、今回の検討では U_s と d_B が独立して $\dot{\epsilon}$ の影響を受けると考え、それぞれ $U_s = C_1 \cdot \dot{\epsilon}^n$ 、 $d_B = C_2 \cdot \dot{\epsilon}^m$ (C :定数)と置くと、(3-18)式は(3-19)式のように書き換えられ、 $2\sqrt{(D_N \cdot C_1)/(\pi \cdot C_2)} = C_3$ と置くと、(3-19)式は(3-20)式のように書き換えられる。Fig. 3.15 に示したように $k_{m,B}$ が $\dot{\epsilon}$ の0.60乗に比例する場合、 $(n-m)/2 = 0.60$ となり、 n は m よりも1.20大きくなる。このため、 U_s は $\dot{\epsilon}$ の影響が大きい一方で、 d_B は $\dot{\epsilon}$ の影響が小さいことが示唆される。自由表面に置き換えると、 U_s を U_F :自由表面の移動速度(m/s)、 d_B を D :自由表面の代表長さ(m)として考えれば良いと考えられ、 $\dot{\epsilon}$ が増大することで U_F は増大するものの、 D は大きく変わらないことを示している。後述するように、 k_m と $\dot{\epsilon}$ の関係は研究者によって様々な値が報告されており、気泡、自由表面といった場所に加え、気-液反応、スラグメタル反応といった反応機構の違いも含め、更なる検討が必要と考えられる。

$$k_{m,B} = 2 \sqrt{\frac{D_N \cdot U_s}{\pi \cdot d_B}} \quad (3-18)$$

$$k_{m,B} = 2 \sqrt{\frac{D_N \cdot C_1 \cdot \dot{\epsilon}^n}{\pi \cdot C_2 \cdot \dot{\epsilon}^m}} \quad (3-19)$$

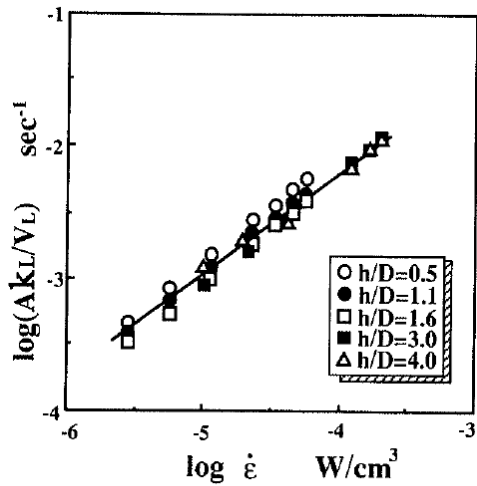
$$k_{m,B} = C_3 \cdot \dot{\epsilon}^{\frac{n-m}{2}} \quad (3-20)$$

3.4.6. 既往研究との比較

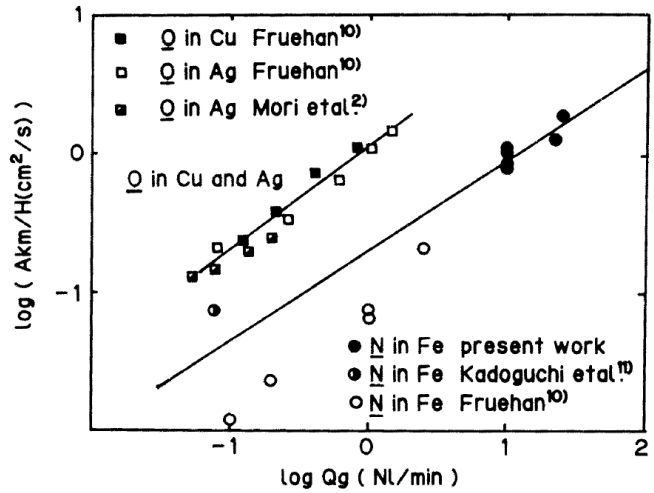
流体の攪拌強度と速度定数の関係を調査した既往の研究例を Fig. 3.16 に示す。気泡表面でのガス反応に関して、Sakaguchi ら²⁴⁾は水モデルを用いて雰囲気圧力および浴深と容器直径の比率を変えて窒素ガス吹込みに伴う溶存 CO₂ 濃度の減少速度を検討し、大気圧下では Ak/V が $\dot{\epsilon}$ の 0.74 乗に比例すると報告している。また、Kawakami ら⁶⁾は溶銑への純窒素吹込みに伴う吸窒速度調査実験を行い、 Ak がガス流量 Q の 0.65 乗に比例すると報告している。Higuchi ら²⁵⁾は水モデルを用いて容器サイズおよび雰囲気圧力と浴深を変えて溶存 CO₂ 濃度の減少速度を検討した結果を整理し、 K が $\dot{\epsilon}/A$ で整理でき、 $\dot{\epsilon}$ の 0.81 乗に比例すると報告している。また、自由表面でのガス反応に関して、Taniguchi ら²⁶⁾は窒素ガス吹込みに伴う溶存 CO₂ 濃度の減少速度を検討し、 Ak_L が Q の 0.5 乗に比例すると報告している。ガス反応以外では、Kitamura ら²⁷⁾はスラグメタル反応における溶鋼側の物質移動係数 k_m が $\dot{\epsilon}$ の 0.5 乗に比例すると報告している。また、Umezawa ら²⁸⁾はガス、機械攪拌時の脱 P 反応の容量係数を調査し、 K が $\dot{\epsilon}$ の 0.6 乗に比例すると報告している。

(3-11)式に示すように、 $\dot{\epsilon}$ は Q の関数であるため Q を $\dot{\epsilon}$ と見なしてもその依存性は変わらないが、上述したように攪拌強度と速度定数の関係は Table 3.6 に示すように研究者によって様々な整理が行われており、比較しにくい。そこで、(3-21)式に示すように K が $\dot{\epsilon}$ の n 乗に比例すると仮定して結果の整理手法を検討した。

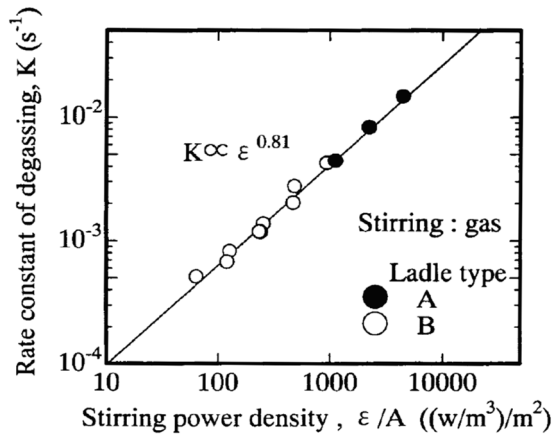
(3-21)式の両辺の対数を取ると (3-22)式が得られる。 C は (3-22)式を図示した際の切片で定数である。ここで、 $K = Ak_m/V$ と置くと (3-23)式が得られ、 $\log V$ を右辺に移すと (3-24)式が得られる。この時、同一装置かつ同一体積での実験であれば $\log V$ は定数とみなせるため (3-25)式が得られ、 Ak_m は $\dot{\epsilon}$ の n 乗で整理できることが分かる。次に、 Ak_m を A と k_m に分けて考えた場合、(3-26)式が得られる。気泡表面反応を考え、 $k_m = k_{m,B}$ 、 $A = A_B$ とした場合、 A_B は攪拌の影響を受けると考えられるため、定数として取り扱うことができない。そこで $A_B = \dot{\epsilon}^m$ と置き、 $\log V$ を定数とみなすと、(3-26)式は (3-27)式として表すことが出来る。一方、自由表面での反応を考え、 $k_m = k_{m,F}$ 、 $A = A_F$ とした場合、(3-26)式は (3-28)式のように表すことができ、 $V = A_C \cdot H$ と置くと (3-29)式が得られる。ここで、 A_F が装置断面積 A_C と等しく、 $\log H$ を定数と置くと、最終的に (3-30)式が得られる。すなわち、同一装置での比較であれば、(3-22)式、(3-25)式、(3-30)式は切片が異なるだけで $\log \dot{\epsilon}$ の係数は同じであるため、 K 、 Ak_m 、 $k_{m,F}$ の依存性を比較しても良いことが分かる。一方、(3-27)式に示すように気泡表面反応を考える場合は K 、 Ak_m と $k_{m,B}$ では気泡表面積への影響分だけ係数が減少するため、直接比較することができないことが分かる。



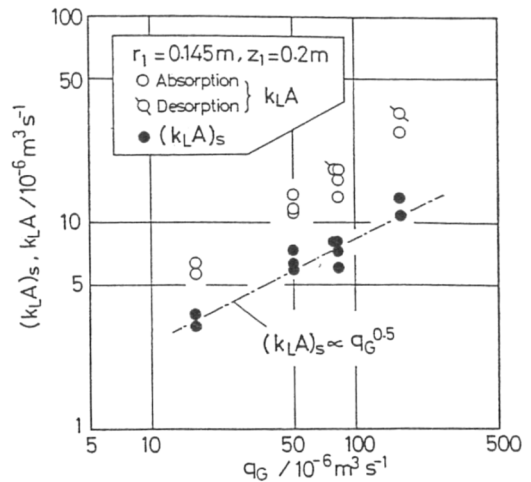
(a) 0.1013MPa
 $Ak_L/V_L \propto \dot{\epsilon}^{0.74}$ (24)



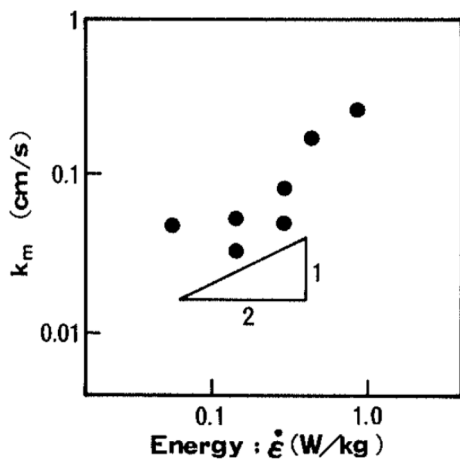
(b) $Ak_m \propto Q^{0.65}$ (6)



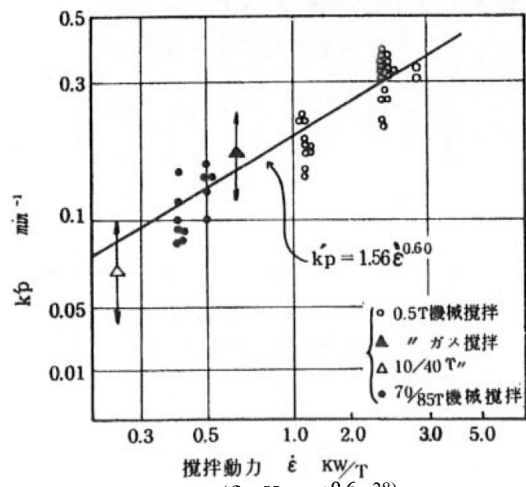
(c) $K \propto \dot{\epsilon}^{0.81}$ (25)



(d) $Ak_L \propto Q^{0.5}$ (26)



(e) $k_m \propto \dot{\epsilon}^{0.5}$ (27)



(f) $K \propto \dot{\epsilon}^{0.6}$ (28)

Fig. 3.16 Relation between $\dot{\epsilon}$ (or Q) and k (or K).

Table 3.6 Relation between reaction rate and stirring conditions.

Reaction site	Previous works			This work
Bubble surface	$Ak_L/V_L \propto \dot{\epsilon}^{0.74}$	$Ak_m \propto Q^{0.65}$	$K \propto \dot{\epsilon}^{0.81}$	$k_{m,B} \propto \dot{\epsilon}^{0.60}$
Free surface	$Ak_L \propto Q^{0.5}$	$k_m \propto \dot{\epsilon}^{0.5}$	$K \propto \dot{\epsilon}^{0.6}$	$k_{m,F} \propto \dot{\epsilon}^{0.63}$

$$K = C \cdot \dot{\epsilon}^n \quad (3-21)$$

$$\log K = n \cdot \log \dot{\epsilon} + C \quad (3-22)$$

$$\log(Ak_m/V) = n \cdot \log \dot{\epsilon} + C \quad (3-23)$$

$$\log Ak_m = n \cdot \log \dot{\epsilon} + \log V + C \quad (3-24)$$

$$\log Ak_m = n \cdot \log \dot{\epsilon} + C' \quad (3-25)$$

$$\log k_m = n \cdot \log \dot{\epsilon} - \log A + \log V + C \quad (3-26)$$

$$\log k_{m,B} = (n - m) \cdot \log \dot{\epsilon} + C'' \quad (A = A_B) \quad (3-27)$$

$$\log k_{m,F} = n \cdot \log \{ \dot{\epsilon} \cdot (V/A_F)^{1/n} \} + C \quad (3-28)$$

$$\log k_{m,F} = n \cdot \log \dot{\epsilon} - \log A_F + \log A_C - \log H + C \quad (3-29)$$

$$\log k_{m,S} = n \cdot \log \dot{\epsilon} + C''' \quad (A = A_F) \quad (3-30)$$

上記の検討を踏まえた上で既往研究と比較するには装置形状やサイズの影響に関する議論^{28,29,30}が別途必要と考えられるが、本報では他の研究者と同様に装置形状やサイズが異なる場合でも(3-21)式が成り立つと仮定し、Table 3.7に示すように k と $\dot{\epsilon}$ の関係に直した上で既往研究との比較を行った。まず自由表面反応に着目すると、 K が $\dot{\epsilon}$ の0.5~0.6乗に比例すると報告しており、 $k_{m,F}$ に対する依存性に変換した場合でも0.5~0.6乗となると考えられる。一方、気泡表面反応に着目すると、 K に対する $\dot{\epsilon}$ の依存性は0.65~0.81と0.5~0.6よりも大きい値を報告している研究例が多いが、 K には気泡表面積への影響が加わっていることから、 $k_{m,B}$ に対する依存性に変換した場合は0.5~0.6乗に近づくことが予想される。本研究で得られた $k_{m,B}$ に対する $\dot{\epsilon}$ の依存性は0.60、 $k_{m,F}$ に対しては0.63であり、既往研究から予想される範囲内であることが確認できた。 k_m が $\dot{\epsilon}$ で整理できた要因としては、本報で検討した容器はサイズが異なるものの形状としては同様であるため、ガス吸収反応の支配因子になると考えられる気泡近傍の溶鋼の流動状態が $\dot{\epsilon}$ に依存しているためと考えられる。しかしながら、容器形状やサイズの影響に関しては議論の余地があり、極端に浅いもしくは深い容器を用いた場合、 k_m が $\dot{\epsilon}$ で整理できなくなる可能性がある。加えて、気泡表面積に関する部分ではまだ十分な議論がなされていない状況である。気泡表面の流速が $k_{m,B}$ へ及ぼす影響等、更なる研究が必要である。

Table 3.7 Relation between k and $\dot{\epsilon}$.

Reaction site	Previous works			This work
Bubble surface	$k_{m,B} \propto \dot{\epsilon}^{(0.74-m)}$	$k_{m,B} \propto \dot{\epsilon}^{(0.65-m)}$	$k_{m,B} \propto \dot{\epsilon}^{(0.81-m)}$	$k_{m,B} \propto \dot{\epsilon}^{0.60}$
Free surface	$k_{m,F} \propto \dot{\epsilon}^{0.5}$	$k_{m,F} \propto \dot{\epsilon}^{0.5}$	$k_{m,F} \propto \dot{\epsilon}^{0.6}$	$k_{m,F} \propto \dot{\epsilon}^{0.63}$

3.5. 結言

本章では、気泡からの吸 N 時の物質移動係数を調査することを目的とした溶鋼への N ガス底吹き実験を行い、溶鋼中 N 濃度の経時変化を調査するとともに、数値解析によって算出した気泡表面積を用いて吸 N 時の物質移動係数を攪拌動力密度の関数として整理した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 溶鋼へのガス吹込み挙動を CFD で再現し、気泡分散領域および自由表面での面積として定量評価できた。
- (2) 吸室実験結果を物質移動と化学反応の混合律速モデルで解析し、CFD で算出した気泡表面積 A_B および自由表面の面積 A_F を代入することで気泡表面における $k_{m,B}$ 、自由表面における $k_{m,F}$ を評価した。
- (3) 吸室反応の $k_{m,B}$ 、 $k_{m,F}$ はそれぞれ攪拌動力密度 ε の 0.60 乗、0.63 乗で整理でき、その結果は既往研究から考えられる範囲内であることが確認できた。

3.6. 参考文献

- ¹ M. Sano, K. Mori and T. Sato : *Tetsu-to-Hagané*, **63**(1977), 2308 (in Japanese).
- ² M. Sano, K. Mori : *Tetsu-to-Hagané*, **64**(1978), 1714 (in Japanese).
- ³ M. Kawakami, N. Tomimoto, Y. Kitazawa, M. Okuyama and K. Ito : *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 285 (in Japanese).
- ⁴ M. Iguchi, N. Takanashi, Y. Ogawa, N. Tokumitsu and Z. Morita : *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 515 (in Japanese).
- ⁵ M. Sano, K. Kadoguchi and K. Mori : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24**(1984), 825.
- ⁶ M. Kawakami, K. Ito, M. Okuyama, T. Kikuchi and S. Sakase : *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 661 (in Japanese).
- ⁷ S. Kitamura, K. Miyamoto and R. Tsujino : *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 101 (in Japanese).
- ⁸ S. Nakamura, T. Kumagai and K. Takatani : *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), 117 (in Japanese).
- ⁹ O. Nakamura, M. Numata and K. Takatani : *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), 123 (in Japanese).
- ¹⁰ OpenFOAM-The open source computational fluid dynamics(CFD) toolbox, OpenFOAM Foundation, <http://www.openfoam.org/>, (accessed 2019-04-21).
- ¹¹ Paraview-The Open-source, multi-platform data analysis and visualization application, Kitware, <https://www.paraview.org/>, (accessed 2019-04-21).
- ¹² F. A. Halden and W. D. Kingery : *J. Phys. Chem.*, **59**(1955), 355.
- ¹³ The 19th Committee on Steelmaking, The Japan Society for Promotion of Science: Steelmaking Data Sourcebook Revised Edition, JSPS, Tokyo, (1984), 17.
- ¹⁴ K. Amano, K. Ito and H. Sakao : *Tetsu-to-Hagané*, **62**(1976), 1179 (in Japanese).
- ¹⁵ R. J. Fruehan: *Metall. Trans.*, **6B**(1975), 573.
- ¹⁶ K. Mori and M. Sano : *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), 672 (in Japanese).
- ¹⁷ T. Ohnishi, W. Takagi, I. Wakasugi, Y. Katagiri, M. Aoki, H. Matsumoto and K. Ogawa : *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), A53 (in Japanese).
- ¹⁸ M. Takahashi, H. Matsuda, M. Sano and K. Mori : *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), 419 (in Japanese).
- ¹⁹ K. Harashima, S. Mizoguchi, H. Kajioka and K. Sakakura : *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 1559 (in Japanese).
- ²⁰ S. Mukawa, M. Mizukami and Y. Ueshima : *Tetsu-to-Hagané*, **84**(1998), 411 (in Japanese).
- ²¹ F. Takahashi, Y. Momoi, K. Kajikawa and K. Oikawa: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 1746.
- ²² M. Inouye, Y. Kojima, T. Choh, S. Uekawa and Y. Yamada : *Tetsu-to-Hagané*, **59**(1973), 205 (in Japanese).
- ²³ D. W. van Krevelen and P. J. Hoftijzer : *Chem. Eng. Prog.*, **46**(1950), 29.
- ²⁴ K. Sakaguchi and K. Ito : *ISIJ Int.*, **35**(1995), 1348.
- ²⁵ Y. Higuchi and Y. Shirota : *Tetsu-to-Hagané*, **86**(2000), 40 (in Japanese).
- ²⁶ S. Taniguchi, Y. Okada, A. Sakai and A. Kikuchi : Proc. 6th Int. Iron and Steel Cong., Vol. 1 ISIJ, Tokyo, (1990), 394.
- ²⁷ S. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa and J. Nakagawa : *ISIJ Int.*, **31**(1991), 1322.
- ²⁸ K. Umezawa, K. Nisugi, R. Arima and H. Matsunaga : *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), S182 (in Japanese).
- ²⁹ I. Sawada, T. Ohashi and H. Kajioka : *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), S161 (in Japanese).
- ³⁰ Y. Yada, T. Komori, J. Nakagawa and M. Morita : *CAMP-ISIJ*, **2**(1989), 135 (in Japanese).

4. 溶鋼注入時の鋼の窒素吸収挙動解析

4.1. 緒言

製鋼工程では転炉から取鍋への出鋼、もしくは取鍋からタンディッシュへの注入といった場面において、溶鋼が大気もしくは雰囲気制御された気相中を通して別容器に移される操作が行われる。溶鋼注入の際、注入流は不可避免的に注入流周囲のガスを巻き込み、受鋼側の容器には滝壺が形成される。この滝壺部において再酸化もしくは吸窒が生じることで、製品の清浄度悪化といった品質への影響や、長時間処理といった精錬プロセスへの影響が生じるようになる。このように、注入時のガス巻き込みの影響が大きいにも関わらず、第3章で述べたように化学工学の分野において水系の注入流に関する研究が多数報告されているものの、溶鉄系の注入流に関する研究は少ない。

溶鋼注入流に関して、Browerらは溶鋼出鋼時の空気による酸化量を調査し、注入流の表面が酸化されることよりも、注入流によって取鍋に巻き込まれる空気による酸化の影響が大きいと報告している¹⁾。この検討では、酸化量を溶鋼成分元素の減少量から計算しており、巻き込み空気量を実測もしくは推定した結果ではない。気泡巻き込みに関して、Shimadaらは水、水銀を使った模型実験により注入流の運動と空気巻き込み量を調査し、溶鋼の物性を適用した場合の注入流到達深さおよび空気巻き込み量の推定式を報告している²⁾。この推定式は流体の密度、粘度、表面張力を考慮して溶鋼系への展開を図っているが、本来は鋳型への溶鋼注入を想定した推定式であり、転炉から取鍋への溶鋼注入現象に適用して良いかは確認できていない。窒素ガス吸収モデルに関して、Asaiらは転炉から取鍋への注入を対象とした窒素ガス吸収モデルを報告している³⁾。このモデルは注入流および出鋼後の容器内の自由表面を幾何学的に算出し、物質移動に基づいて吸窒速度を求める手法であるが、滝壺形成に伴う気液界面の増大および滝壺での吸窒を考慮していないことに課題がある。Chohらは模型実験を使って注入流に随伴して巻き込まれるガスの巻き込み速度を調査し、ガス巻き込み速度から溶鋼への吸窒量を推定する手法を報告している⁴⁾。この手法では吸収効率 η_N を用いてガス巻き込み速度から吸窒量を見積もっているが、気相の窒素分圧、取鍋内溶鋼成分、注入速度を η_N へ反映する方法が明確でなく、これまでの知見を上手く活用することができないことに課題がある。さらに、これらの報告に共通する課題として、実際の溶鋼での吸窒挙動を調査して確認できていない点が挙げられる。これは、溶鋼注入時の受鋼側容器からの溶鋼サンプル採取が困難であるためであり、出鋼前後の窒素濃度変化^{5,6)}は報告されているものの、出鋼中の取鍋内の吸窒挙動は不明確なのが現状である。

上述した課題に対して、本章では高周波誘導炉から捨て型もしくは取鍋に溶鋼を出鋼する実験を行い、出鋼中に溶鋼サンプルを採取し、溶鋼注入中の吸窒挙動を明らかにすることを試みた。3章で構築したガス吸収速度式は、これまで多くの知見が報告されている液側、気側、化学反応速度定数を使って窒素濃度挙動を再現する手法であり、攪拌動力密度を介して注入現象の解析へも展開できると考えられる。そこで、出鋼実験中の受鋼容器内の気液界面積をCFDで算出し、ガス吸収速度式を使って溶鋼200 kg規模、2400 kg規模の溶鋼注入時の窒素濃度挙動を再現した。さらに、実生産規模での出鋼時の吸窒挙動を検討するため、100 ton 転炉からの出鋼を想定した試算を行い、注入高さや脱酸条件が吸窒挙動に及ぼす影響を定量的に明らかにすることを試みた。

4.2. 実験および解析方法

4.2.1. 溶鋼実験

溶解炉から捨て型もしくは取鍋に溶鋼を出鋼する際の溶鋼中窒素濃度の経時変化を調査した。溶鋼量は、200 kg、2400 kg の 2 水準で、合計 5ch 実施した。実験条件を Table 4.1、溶鋼組成を Table 4.2 に示す。

Table 4.1 Experimental conditions.

Item	Expt. F (2ch)	Expt. G	Expt. H	Expt. I
Metal weight (kg)	200	2400		
Initial height from bottom of vessel to edge of furnace (mm)	950	2080		
Size of vessel (mm)	300L×400W×430H	φ750×788H		
Temperature of metal (K)	1973±10			
Tapping time (s)	40	50~60		
Deoxidizer	Al		None	Al
Atmosphere	Air (N ₂ =79 vol%)			Ar+Air

Table 4.2 Initial composition of steel(mass%)

	C	S	Al	O	N
Expt. F	0.04	0.002	0.12	<0.001	0.006
Expt. G, I	0.06	0.003	0.12	<0.001	0.002
Expt. H	0.03	0.007	<0.001	0.006	0.002

Expt. F では Fig. 4.1 に示すように高周波誘導炉で溶製した溶鋼 200 kg を炉体ごと傾動させ、捨て型底部から 950 mm の高さから 300L×400W×430H の鉄製捨て型に向けて出鋼した。なお、Expt. F は同じ条件で 2ch 実施した。また、Expt. G から I までは Fig. 4.2 に示すように高周波誘導炉で溶製した溶鋼 2400 kg を炉体ごと傾動させ、取鍋底部から 2080 mm の高さから内径 750 mm の取鍋に向けて出鋼した。この時、取鍋上部にはサンプル採取装置を設置するため、400L×700W の開口部を設けた耐火物製の蓋を載せた。高周波誘導炉から出鋼した溶鋼が捨て型もしくは取鍋に到達した時点を 0 秒とし、出鋼時間は Expt. F は 40 秒、Expt. G から I は 50 秒から 60 秒であった。Expt. F、G および I は Al 脱酸条件であり、Expt. H は未脱酸条件とした。出鋼前の溶鋼温度は 1923 ±10 K であり、実験は全て大気雰囲気で行ったが、Expt. I は出鋼前に蓋の開口部を鉄箔で塞ぐと共に取鍋内をアルゴンガスで置換し、さらに出鋼中も蓋に取り付けたノズル 4 箇所からアルゴンガスを取鍋内に 400 NL/min 吹き込んだ状態で出鋼した。なお、鉄箔は出鋼流の熱で直ちに熔融するため、出鋼後は開口部から大気が侵入し、出鋼末期には大気雰囲気に近い状態となる。

出鋼前のサンプルとして高周波誘導炉内で溶鋼サンプルを採取した。Expt. F では、炉体を傾動させて樋を流れてきた、捨て型に入る前の溶鋼を採取することも試みた。出鋼中はサンプル採取

装置を遠隔操作して捨て型もしくは取鍋内の溶鋼を所定の時間間隔で3サンプル/ch採取し、出鋼後の捨て型もしくは取鍋内からも溶鋼サンプルを採取し、これらを化学分析に供することで出鋼中の窒素濃度の経時変化を調査した。また、Expt. Iでは出鋼中を含む期間、蓋底面から50mm下位置から取鍋内の雰囲気ガスを採取し、酸素濃度をガス分析装置(島津製作所製 CGT-7000)で分析することで間接的に取鍋内の窒素濃度を算出した。

なお、後述する(4-3)式から溶鋼注入時の攪拌動力密度 ϵ を求め、Nakanishiらの手法⁷⁾を使って算出した均一混合時間 τ (s)は、30~60秒程度と見積もられた。このため、本実験で採取したサンプルの窒素濃度には混合遅れに起因する誤差が含まれていることに注意が必要である。

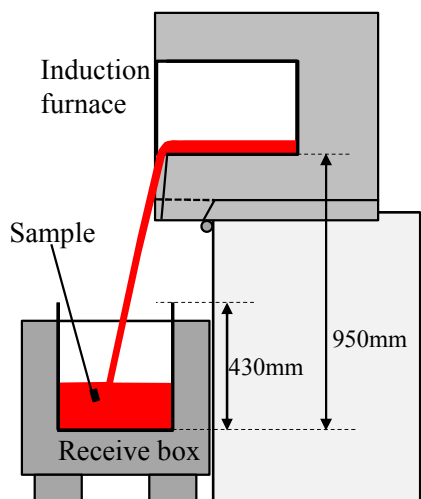


Fig. 4.1 Experimental apparatus (Expt. F, Metal weight: 200 kg).

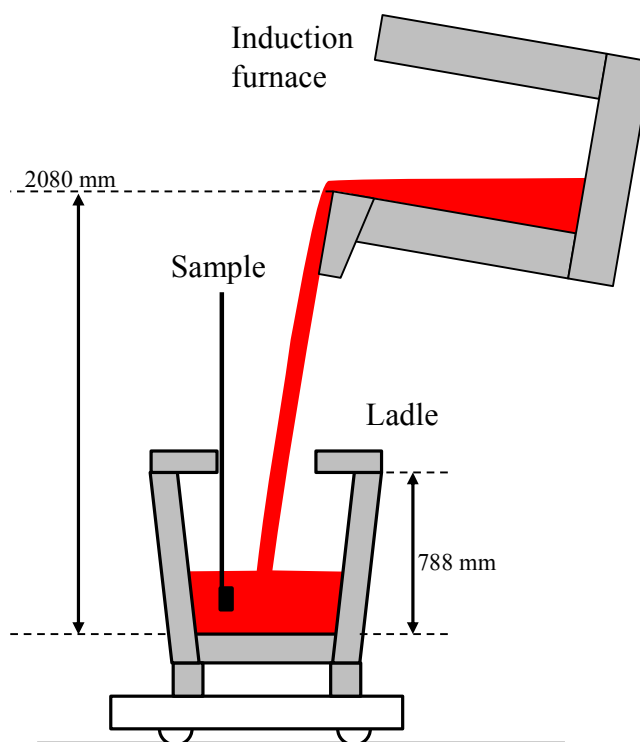


Fig. 4.2 Experimental apparatus (Expt. G, H and I, Metal weight: 2400 kg).

4.2.2. CFD

前述した Expt. F から I を模擬して Case F および G とし、加えて実生産規模の容量 100 ton 取鍋への出鋼を模擬した Case J として、VOF 法を用いた非定常解析により出鋼開始から出鋼終了までの捨て型もしくは取鍋内溶鋼中の気泡および自由表面挙動の再現を試みた。解析には前節までと同様に、OpenFOAM 4.1⁸⁾の非定常 VOF ソルバーである compressibleInterFoam を用いた。基礎式は 3.2.2. に示したので省略する。

解析条件を Table 4.3、境界条件を Table 4.4、計算条件を Table 4.5、各条件の計算格子を Fig. 4.3 に示す。液相は溶鋼、気相は空気の物性を設定した。実験では出鋼時の温度を 1973 K としたが、出鋼後は溶鋼温度が低下することを想定して解析時の溶鋼温度は 1873 K とし、出鋼中の温度変化は考慮しなかった。出鋼流は、高周波誘導炉の樋から自由落下すると仮定した y 軸成分の速度を与えるとともに実験で観察した出鋼流の傾きに合うように x 軸成分の速度を与え、出鋼中は出鋼速度が変わらないと仮定した。なお、100 ton 取鍋への出鋼を模擬した Case J では、転炉の出鋼孔高さを 5.7 m、取鍋平均内径を 2.7 m、取鍋高さを 3.5 m と仮定し、出鋼時間は 160 秒とした。

Table 4.3 Simulation settings.

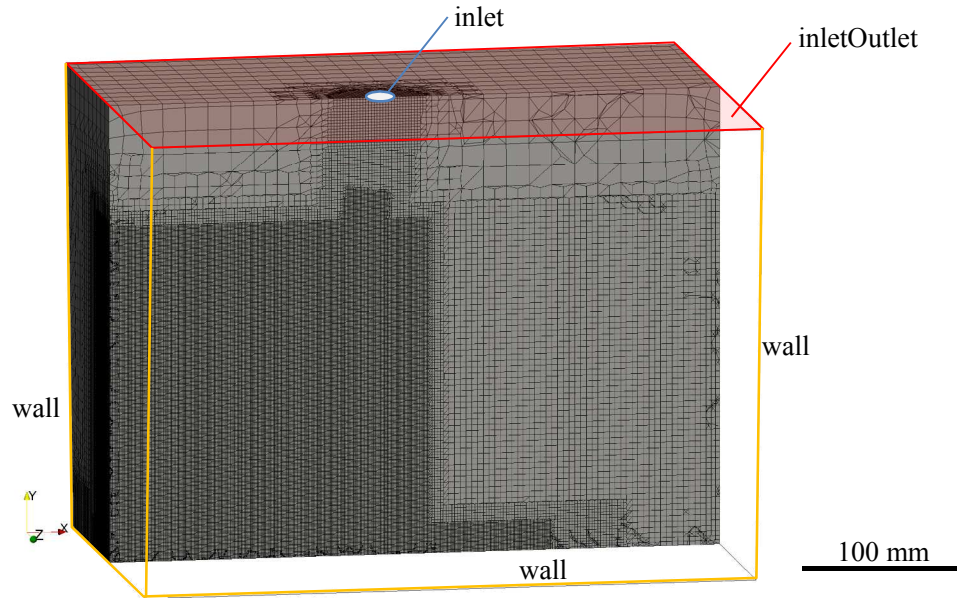
Item	Setting
Solver	OpenFOAM 4.1 compressibleInterFoam
Time marching	Euler explicit
Convection term scheme	Upwind method
System	Steel-Air
Temperature	Steel:1873 K, Gas:293K
Fluid density	Liquid:7000 kg/m ³ , Gas(Air):1.16 kg/m ³
Fluid viscosity	Liquid:4.54 mPa·s, Gas(Air):0.018 mPa·s
Surface tension	1.72 N/m

Table 4.4 Boundary conditions.

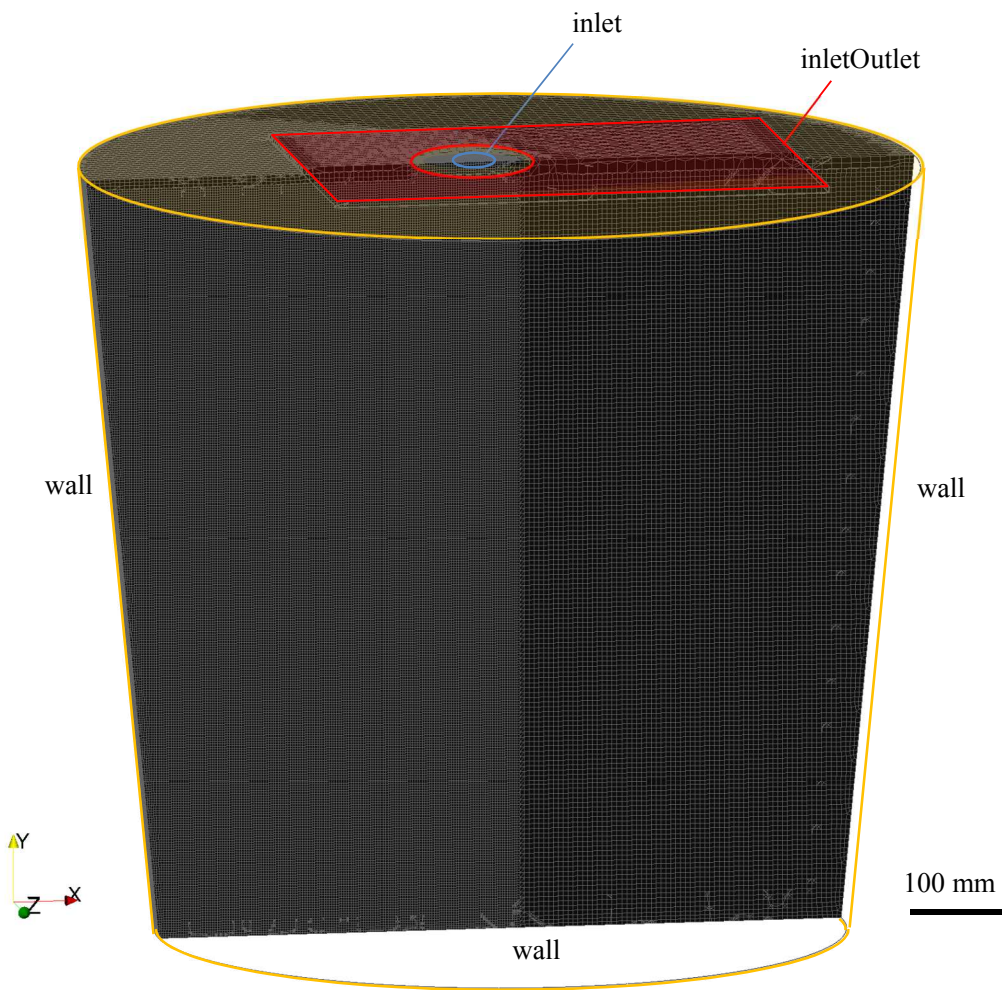
	Pressure	Velocity	Liquid ratio
inlet	zero gradient	fixed value	1
inletOutlet	fixed value	zero gradient	zero gradient
wall	fixed value	no slip	zero gradient

Table 4.5 Calculation settings.

Item	Case F	Case G	Case J
Weight of tapped metal (kg)	200	2,400	100,000
Tapping rate (kg/s)	5.5	48	650
Inlet velocity (m/s)	3.05	5.0	5.47
Diameter of stream (mm)	15.3	36.7	148.6
Angle of stream (degree)	81	82	85
Size of receive vessel	300L×400W×300H	φ750×788H	φ2700×3500H

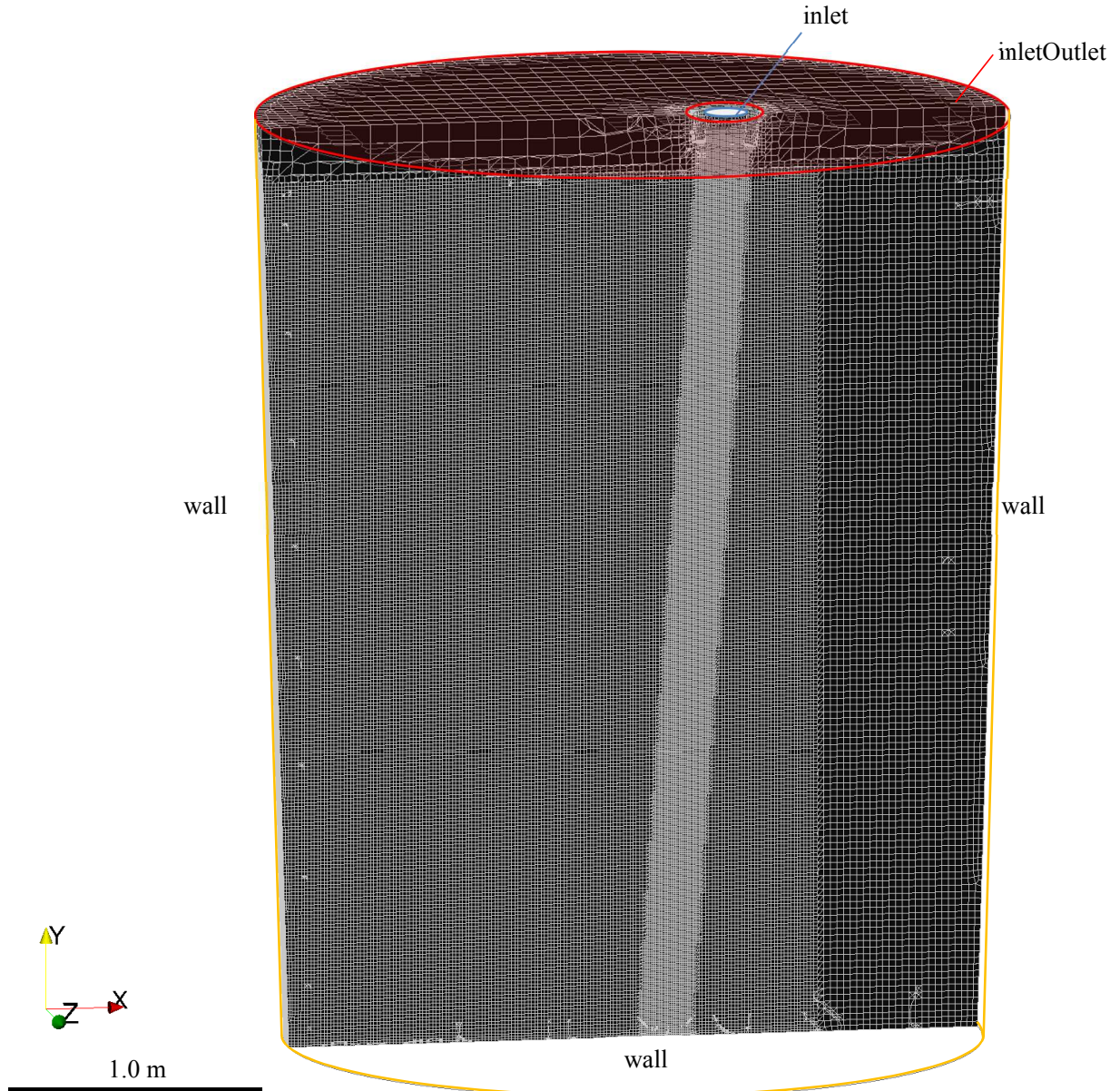


(a) Case F: 200 kg steel (number of mesh: 12.5M, minimum size : 1.5 mm)



(b) Case G: 2400 kg steel (number of mesh: 11.6M, minimum size : 3.0 mm)

Fig. 4.3-1 Mesh configuration.



(c) Case J: 100 ton steel (number of mesh: 20.5M, minimum size : 5.0 mm)

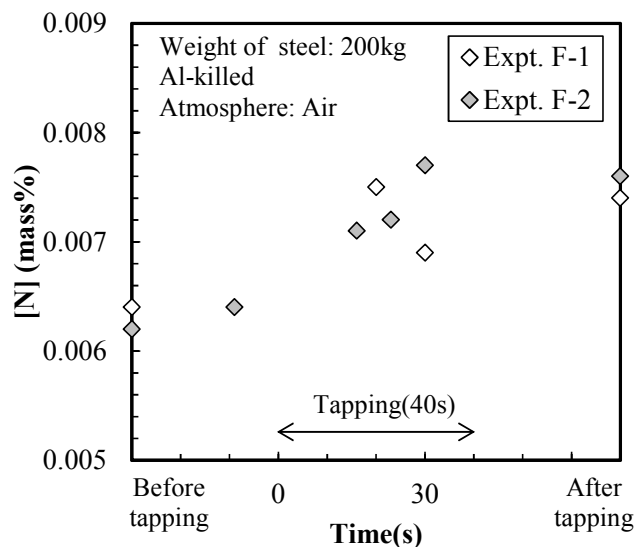
Fig. 4.3-2 Mesh configuration.

4.3. 実験結果

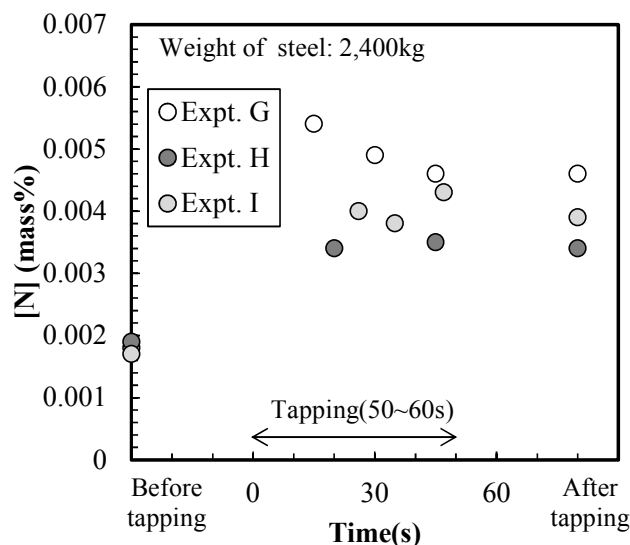
4.3.1. 溶鋼中窒素濃度の経時変化

出鋼中の溶鋼中窒素濃度の経時変化を Fig. 4.4 に示す。溶鋼 200 kg を出鋼した Expt. F では出鋼開始直後に溶鋼中窒素濃度が大きく増加し、その後は時間経過と共に溶鋼中窒素濃度がわずかに上昇する様子が見られた。溶鋼 2400 kg を出鋼した Expt. G においては出鋼直後に溶鋼中窒素濃度が上昇したが、その後は時間経過と共に溶鋼中窒素濃度は緩やかに減少する挙動を示した。一方、未脱酸条件とした Expt. H は Expt. G と比較して吸窒量が少ない結果であった。また、取鍋内をアルゴンガスで置換した Expt. I は Al 脱酸条件であるが、Expt. H よりも吸窒量が少ない結果であった。なお、Expt. F で採取した出鋼直前(樋)サンプルは直前に採取した高周波誘導炉内

のサンプルの窒素濃度よりも 2 ppm 高かったことから、今回実施した実験では、出鋼する溶鋼を保持している高周波溶解炉内および樋部分にて僅かだが吸窒が生じていると考えられる。



(a) Expt. F (weight of steel: 200 kg)

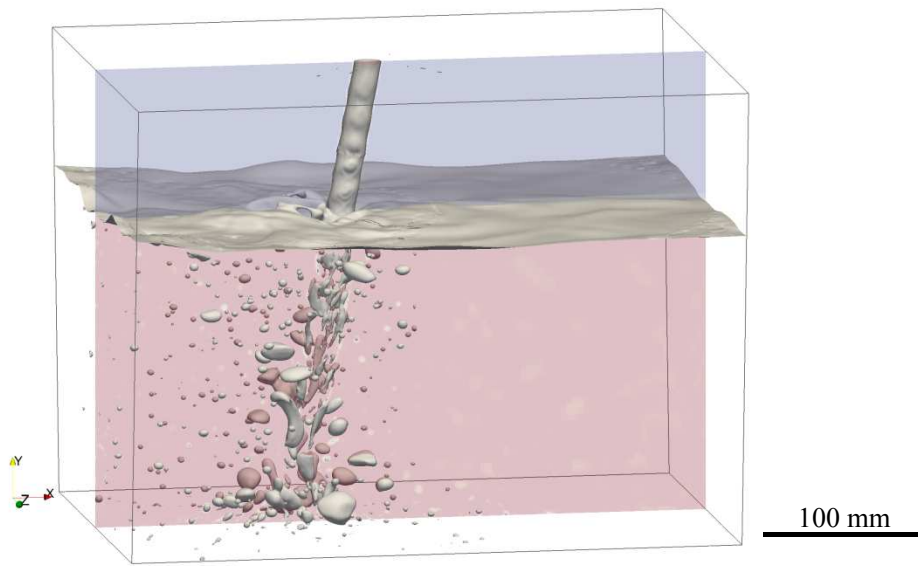


(b) Expt. G, H and I (weight of steel: 2400 kg)

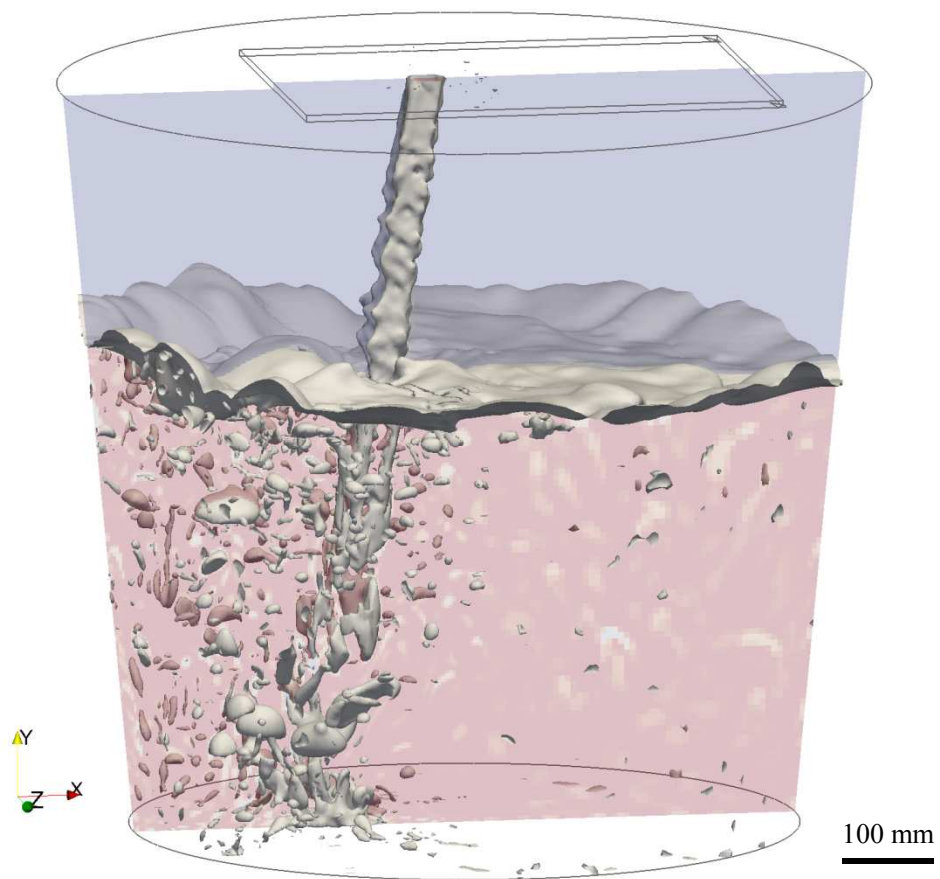
Fig. 4.4 Change of [%N] during tapping.

4.3.2. 気泡および自由表面積の経時変化

CFD の結果から、気泡を形成する際の流体の void 率 $F=0.5$ として描いた出鋼中の捨て型もしくは取鍋内の気液界面の様子を Fig. 4.5 に示す。注入流に巻き込まれて取鍋内に気泡が分散している様子が再現できた。水模型の格子で溶鋼の物性を設定して描いた Fig. 2.49 と比較すると、大きい気泡の頻度が少ない傾向であった。今回の設定では誘導炉から出鋼される溶鋼が垂直から 5~9 度傾いて容器内に注入されることで、注入に伴う気泡の巻き込み量や気泡合体、分裂挙動が変化した可能性が考えられる。注入流の傾斜が気体巻き込み挙動に及ぼす影響に関しては、今後の検討課題である。

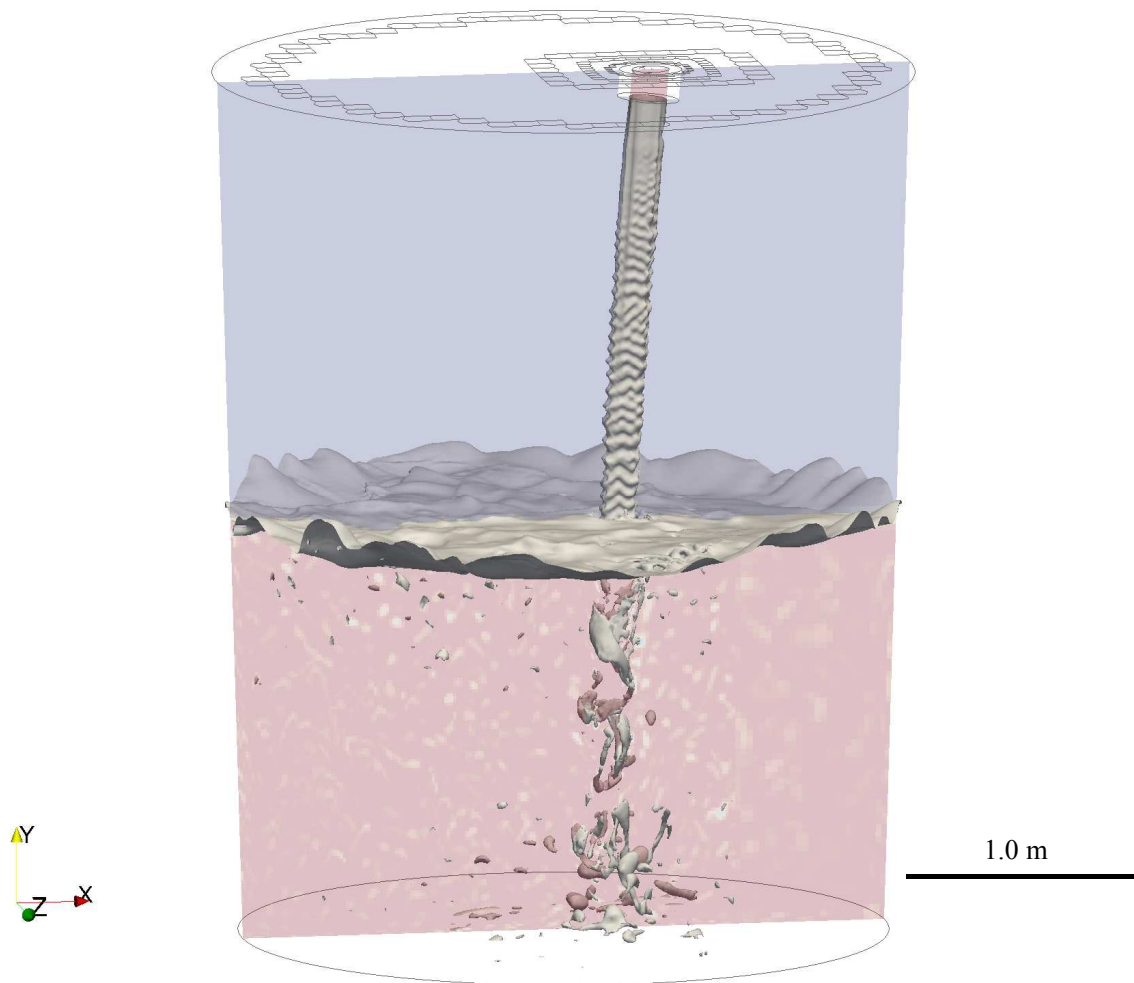


(a) Case F: at 30 s



(b) Case G: at 30 s

Fig. 4.5-1 Image of bubble and free surface during tapping.



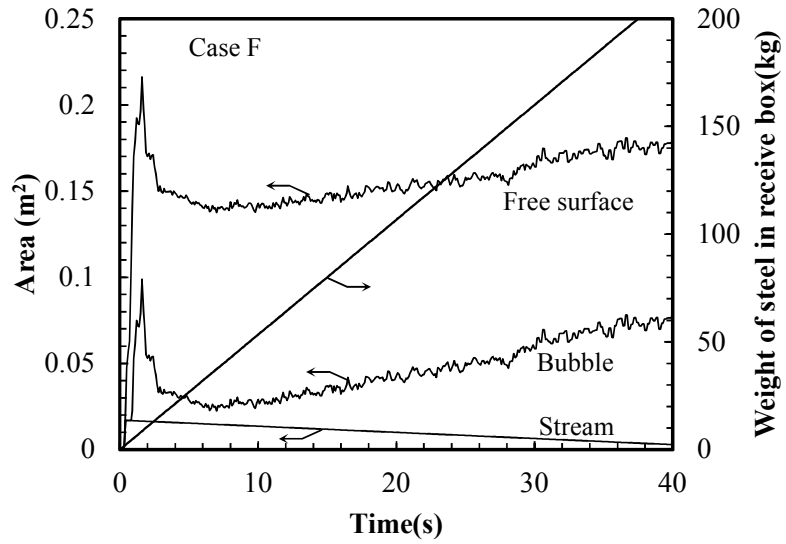
(c) Case J: at 100 s

Fig. 4.5-2 Image of bubble and free surface during tapping.

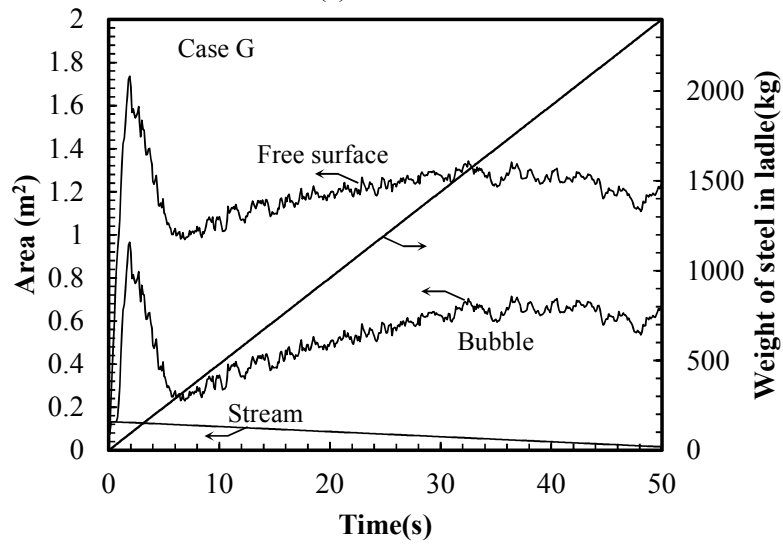
CFDの結果から算出した注入中の気泡および自由表面積の経時変化を Fig. 4.6 に示す。面積算出手順としては、計算領域の流体の void 率 F を0.5に設定して全気液面積 A_{All} を算出したのち、注入流部分の面積 A_{St} を除いた面積 A_{F+B} を算出した。さらに、そこから湯面以下の気泡面積 A_B を算出するとともに、気泡面積を除いた面積を自由表面積 A_F として取り扱った。

溶鋼 200 kg を出鋼した Case F では時間経過に伴い、徐々に気泡面積が増加する結果であった。Case F は容器サイズが小さいことに加え浅い形状であり、巻き込まれた気泡が浮上する距離が短く、十分に滝壺が生成する前に注入が終了したためと考えられる。一方、溶鋼 2400 kg を出鋼した Case G と、実生産を模擬して 100 ton 出鋼した Case J では時間経過に従って気泡面積が僅かに減少する結果であった。出鋼中に滝壺が生成したが、浴深上昇に伴って溶鋼流の落下距離が短くなることで気泡巻き込み量が低減したためと考えられる。

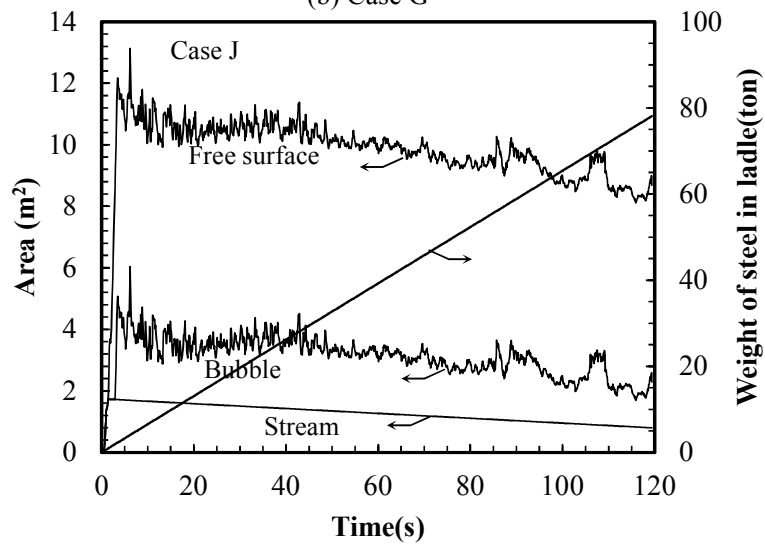
今回の計算では、自由表面と気泡表面の比率は 9:1 から 5:5 の間で推移した。この比率は Fig. 3.1.4 で示した溶鋼への窒素ガス吹き込み実験での比率である 8:2 を含む比率であり、出鋼による注入流によって底吹きと同程度もしくはそれ以上のガスが溶鋼中に巻き込まれていることが示唆された。



(a) Case F



(b) Case G



(c) Case J

Fig. 4.6 Change of area of bubble and free surface during tapping.

4.3.3. 取鍋内のガス濃度

空気が酸素 20.9 vol%、窒素 79.0 vol%で構成されており、取鍋内に吹き込んだアルゴンガスによって希釈される状況を考えた。取鍋内の気体は直ちに混合されると仮定し、酸素濃度推移から算出した、Expt. I の出鋼中の取鍋内窒素濃度の経時変化を Fig. 4.7 に示す。アルゴンガスを 400 NL/min 吹き込んでいる状態で耐火物製の蓋の開口部に鉄箔を設置すると取鍋内窒素濃度が減少し始め、出鋼開始前までに取鍋内の窒素濃度は 5 vol%程度まで低減した。出鋼中の窒素濃度は 5 vol%前後で推移し、出鋼開始 30 s 以降から窒素濃度が上昇し、最終的に 20 vol%程度まで上昇した。出鋼直後に鋼流が通過することで鉄箔は直ちに熔融したため、出鋼中は出鋼流に伴って取鍋内に大気が流入してきたが、Expt. I の条件では分析遅れを考慮したとしても、自由表面部分の窒素濃度は 5 vol%前後と低い状態が維持されていたと考えられる。

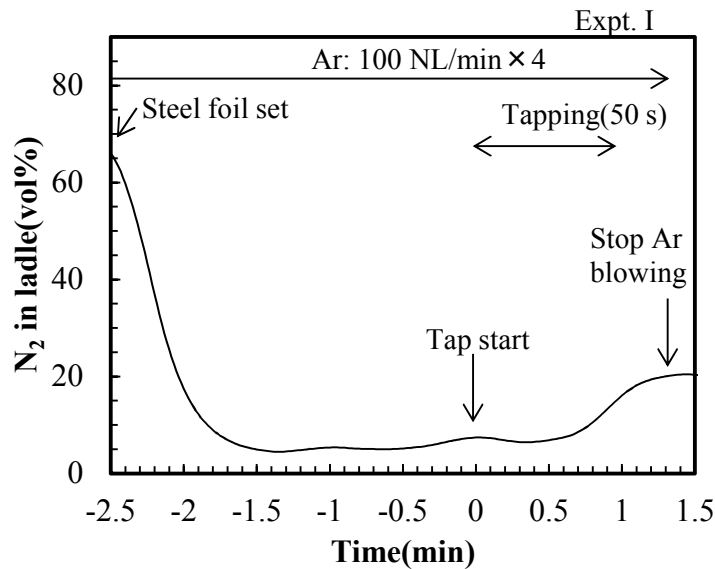


Fig. 4.7 Change of N₂ in the ladle (Expt. I).

4.4. 考察

4.4.1. 出鋼中の窒素濃度挙動

これまでの検討で構築した手法を用いて、Expt. F から I の出鋼中の窒素濃度の経時変化を再現することを試みた。窒素濃度の変化式は、窒素底吹き解析に用いた(3-14)式をベースとして、水モデルで構築した希釈効果を考慮した(2-6)式を組み合わせた(4-1)式で記述した。この時、自由表面および気泡表面での窒素濃度変化は(4-2)式を用いて算出した。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{d[\%N]}{dt}\Big|_F + \frac{d[\%N]}{dt}\Big|_B - \frac{[\%N]_0^u \cdot Q_t}{\rho \cdot V_t} \quad (4-1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\%N]}{dt} &= \frac{A_t}{V_t} k_m ([\%N] - [\%N]^*) \\ &= \frac{A_t}{V_t} k_r ([\%N]^{*2} - K_N^2 P_{N_2}^*) \\ &= \frac{A_t}{V_t} k_g \frac{P}{RT} \cdot \frac{100 \cdot M_{N_2}}{\rho} \ln \left(\frac{P - P_{N_2}}{P - P_{N_2}^*} \right) \end{aligned} \quad (4-2)$$

ただし、 $[\%N]_0^u$:高周波誘導炉内の溶鋼の窒素濃度(mass%)であり、下付きの t はそれぞれの時間での値であることを意味する。なお、Chohらによると、注入流の側面からのガス吸収量は僅かである⁹⁾ため、今回の計算では注入流の側面からの吸窒は考慮しなかった。また、注入中の高周波誘導炉内の溶鋼は吸窒せず、 $[\%N]_0^u$ は出鋼完了まで一定値であると仮定した。 $[\%N]_0^u$ の影響は後程考察を加える。

(4-2)式を使って窒素濃度変化を計算するには、自由表面および気泡表面での液側物質移動係数 k_m 、化学反応速度定数 k_r 、気側物質移動係数 k_g をそれぞれ設定する必要がある。溶鋼への窒素吸収時の k_m は Fig. 2.45 および Fig. 3.1.5 に示したように攪拌動力密度 $\dot{\varepsilon}$ で整理できることから、(4-3)式⁹⁾を使って求めた $\dot{\varepsilon}$ を底吹き実験で構築した(3-16)式および(3-17)式に代入して求めた。ただし、 $\dot{\varepsilon}$:攪拌動力密度(W/ton)、 V_t :容器内の溶鋼体積(m³)、 ρ :浴密度(kg/m³)、 Q_t :注入流量(m³/s)、 u_t :湯面位置での注入流速(m/s)である。

$$\dot{\varepsilon} = 1/2 \cdot Q_t \cdot \rho \cdot u_t^2 / (V_t \cdot \rho \cdot 0.001) \quad (4-3)^9$$

$$\log k_{m,B} = 0.6043 \cdot \log \dot{\varepsilon} - 4.523 \quad (3-16)$$

$$\log k_{m,F} = 0.6320 \cdot \log \dot{\varepsilon} - 5.734 \quad (3-17)$$

また、 k_r は Table 4.2 に示した溶鋼成分から、Harashimaらの報告している(4-4)式¹⁰⁾を用いて算出した。 k_r は溶鋼成分にのみ依存すると考え、自由表面および気泡表面で同一の値を設定した。

$$k_r = 0.15 \cdot f_N^2 \left(\frac{1}{1 + 161[\%O] + 63.4[\%S]} \right)^2 \quad (4-4)^{10}$$

純窒素を吹き込んだ場合、ガス側には移動抵抗が無くなるため、溶鋼側物質移動律速、もしくは化学反応律速になると報告されている¹¹⁾が、酸素が 20.9 vol%含まれた空気や、アルゴンガスを大気下で吹き付ける条件では、ガス側の物質移動律速になる可能性がある。 k_g は(4-5)式¹²⁾で表されるが、溶鋼内に巻き込まれた気泡および自由表面ではガス側境界層厚み δ が異なると考えられ、それぞれに設定する必要があると考えられる。ここで、Table 4.6 に示した値を(4-6)式および(4-7)式に示した Chapman-Enskog の推定式¹³⁾に代入すると、1923 K、1 atm における D_{Air} は 4.90×10^{-4} m²/s、 $D_{\text{Air-Ar}}$ は 4.71×10^{-4} m²/s 程度と見積もられる。自由表面における δ は Mukawa らの報告¹⁴⁾と同様に、溶鋼表面から保持容器の上端間の距離とした。一方、気泡中の δ は巻き込まれた気泡の代表径を(3-10)式を使って算出し、その半径とした。計算に用いた k_m 、 k_r 、 k_g を Table 4.7 に示す。ただし、 $D_{i,j}$: 相互拡散係数(m²/s)、 T : 温度(K)、 M : ガス成分のモル重量(g/mol)、 P : 圧力(atm)、 $\sigma_{i,j}$: 衝突半径($=(\sigma_i + \sigma_j)/2$, 10⁻¹⁰ m)、 Ω_D : Collision integral(-)、 T^* : 無次元温度($=k_B T/\varepsilon_{i,j}$, -)、 k_B : Boltzmann 定数($=1.38 \times 10^{-23}$ J/K)、 $\varepsilon_{i,j}$: Lennard-Jones エネルギー($=(\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j)^{1/2}$, J)である。

$$k_g = D_{\text{Air(-Ar)}}/\delta \quad (4-5)^{12)}$$

$$D_{i,j} = 1.8583 \times 10^{-7} \frac{\{T^3(1/M_i + 1/M_j)\}^{1/2}}{P\sigma_{i,j}^2\Omega_D} \quad (4-6)$$

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635 \cdot T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 \cdot T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 \cdot T^*)} \quad (4-7)$$

Table 4.6 Parameters for Chapman-Enskog equation.¹⁵⁾

Molecule (i,j)	$\sigma(\text{\AA})$	$\varepsilon/k_B(^{\circ}\text{K})$
N ₂	3.798	71.4
O ₂	3.467	106.7
Ar	3.542	93.3
Air(calc.)	3.633	87.3

Table 4.7 Average rate constants during tapping experiments.

	$k_{m,B}$ (m/s)	$k_{m,F}$ (m/s)	k_r (m/(%·s))	$k_{g,B}$ (m/s)	$k_{g,F}$ (m/s)
Expt. F	0.0018	0.000136	0.06	0.218	0.00177
Expt. G	0.0024	0.000187	0.10	0.243	0.00188
Expt. H	0.0024	0.000187	0.03	0.243	0.00188
Expt. I	0.0024	0.000187	0.10	0.234	0.00181

また、Expt. I は取鍋内をアルゴン置換した状態で出鋼したため、気泡および自由表面での窒素分圧を与える必要がある。ここで、2章の水モデル実験で構築した手法を使って、気泡と自由表面での窒素分圧の推定を試みた。(2-22)式および(2-23)式の対象ガスを酸素から窒素に変更すると、(4-8)式および(4-9)式が得られる。ただし、 V :体積(m^3)、 N :窒素濃度(vol%)、 Q_{Ex} :Region1とRegion2間のガス交換流量(Nm^3/s)、 N_{Air} :空気中の窒素濃度(=79.0 vol%)、 Q_{Air} :空気侵入流量(Nm^3/s)、 Q_{Ar} :アルゴンガス吹付け流量(m^3/s)、 Q_M :溶鋼面上昇に伴うガス流出流量(Nm^3/s)、 Q_{En} :Region1と滝壺間のガス流入出量(Nm^3/s)、 ε_V :Region1の体積割合(%)であり、下付きの1および2は対象領域を表す。

Region1(Bubble)

$$\frac{d(V_1 \cdot N_1)}{dt} = (N_2 - N_1) \cdot Q_{Ex} - (N_1 - N_{Air}) \cdot Q_{Air} - N_1 \cdot (Q_{Air} + Q_M \cdot \varepsilon_V + Q_{En} - Q_{En}) \quad (4-8)$$

Region2(Free surface)

$$\frac{d(V_2 \cdot N_2)}{dt} = (N_1 - N_2) \cdot Q_{Ex} - N_2 \cdot \{Q_{Ar} + Q_M \cdot (1 - \varepsilon_V)\} \quad (4-9)$$

(4-8)式および(4-9)式を使って各領域の窒素濃度を推定する際に必要な未知数としては Q_{Ex} 、 Q_{Air} 、 ε_V である。 ε_V は注入流の周囲300 mm程度が注入流に影響を受けると仮定し、 $\varepsilon_V=0.20$ と設定した。 Q_{Ex} は(2-25)式に注入末期の $N_1=79$ vol%、 $N_2=11$ vol%、 $Q_{Ar}=0.00667$ Nm^3/s を代入すると $Q_{Ex}=0.00108$ Nm^3/s と算出され、 Q_{Air} はFig. 4.7の窒素濃度挙動を再現できるように試行錯誤法によって、 $Q_{Air}=0.00667$ Nm^3/s と設定した。推定したExpt. Iにおける気泡および自由表面での窒素濃度をFig. 4.8に示す。取鍋内にアルゴンガスを吹き込んだことでRegion2:自由表面の窒素濃度は注入開始後も低いままであるが、注入流近傍には取鍋外から侵入してきた大気と取鍋内のアルゴンを含むガスが混合されていくため、Region1:気泡中の窒素濃度は徐々に上昇していくことが示唆される。

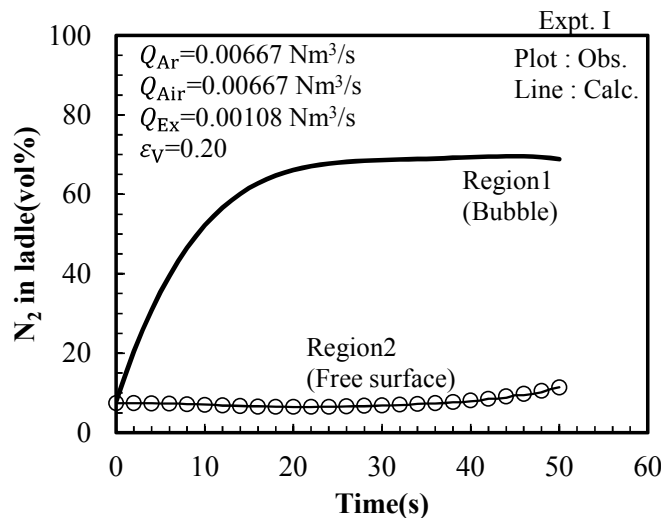
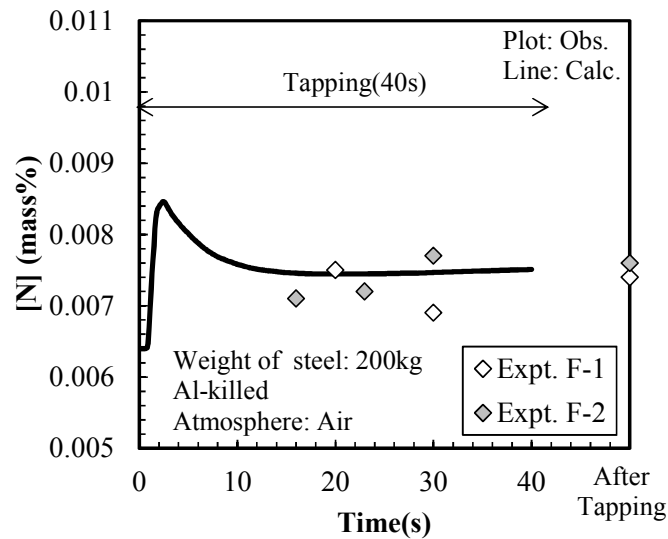
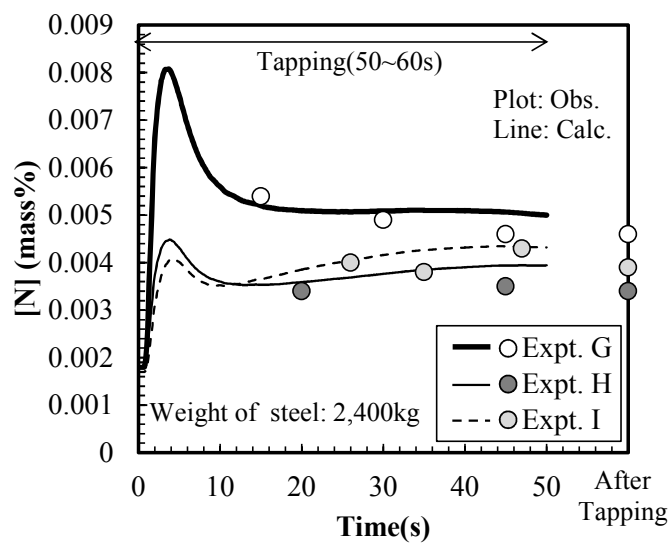


Fig. 4.8 Change of N_2 in the ladle (Expt. I).

これらの値を用いて計算した Expt. F から I の出鋼中の窒素濃度の経時変化を Fig. 4.9 に示す。Expt. F から Expt. I まで全てにおいて、出鋼直後に取鍋内の溶鋼中の窒素濃度が急激に上昇し、その後は時間経過とともに一定値に漸近する、もしくは微増する挙動を示した。出鋼直後に窒素濃度が急上昇する挙動は、出鋼直後の浴深が浅くサンプル採取できないため、直接確認することはできなかったが、取鍋内溶鋼量が少量であるため窒素吸収量が少なくても窒素濃度としては見掛け上大きくなるためであると考えられる。Expt. F では出鋼中に窒素濃度が僅かに上昇する挙動を示し、出鋼後の窒素濃度と計算値は概ね一致していることから、出鋼中の吸窒挙動を概ね再現できていると考えられる。一方、Expt. G から Expt. I に掛けては、吸窒量の水準としては実験結果に近い値を再現することが出来た。本検討では N_2 ガス底吹き実験から構築した(3-16)式を使って $k_{m,B}$ を見積もったが、この値で注入中の吸窒挙動が概ね再現できたことから、底吹きおよび注入に伴う気泡近傍のガス吸収現象が同じメカニズムで生じていることを示唆していると考えられる。



(a) Expt. F (weight of tapped steel: 200 kg)

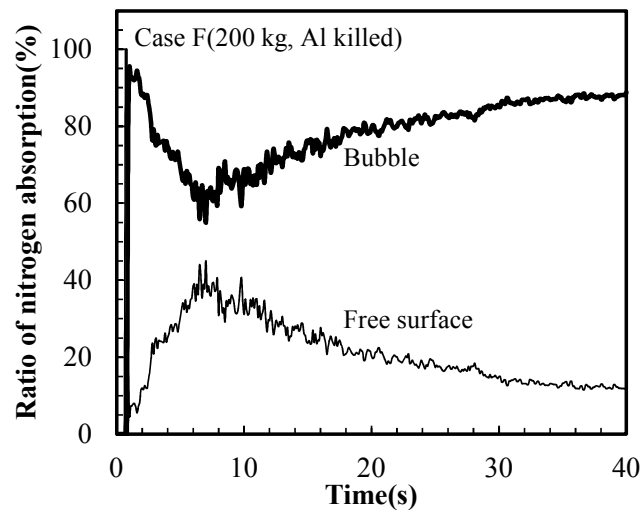


(b) Expt. G, H and I (weight of tapped steel: 2400 kg)

Fig. 4.9 Change of [%N] during tapping. (base condition)

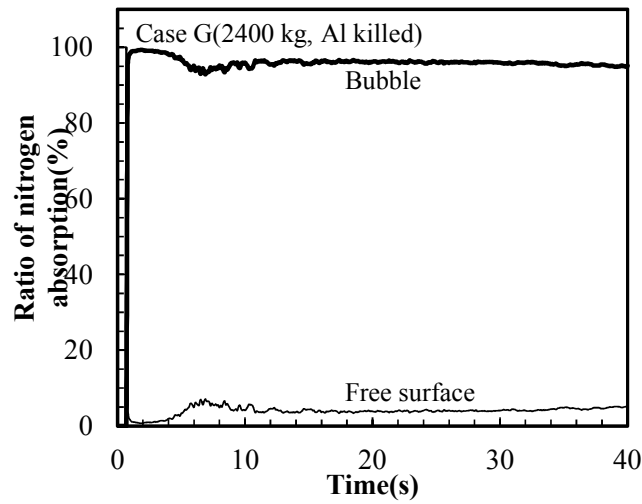
4.4.2. 出鋼時の吸窒挙動に対する気泡および自由表面の寄与割合

出鋼時の吸窒挙動に対する気泡および自由表面からの寄与割合を明らかにすることで、吸窒挙動を検討する際に有用な指針となると考えられる。そこで、Fig. 4.9に示した計算結果から希釈の効果を除いた吸窒量を算出し、気泡および自由表面の寄与割合を算出した結果を Fig. 4.10 に示す。なお、Expt. H、Expt. I に対応させる形で Case H、Case I として計算結果を示すが、Case H、Case I ともに気泡および自由表面の面積は同じ溶鋼 2400 kg を出鋼した Case G の計算結果を用いた。単位時間当たりの吸窒速度を示す(4-2)式には表面積 A_t が含まれるため、Fig. 4.6 に示したように気泡表面の2~3倍広い自由表面からの吸窒の割合が多いと推定されたが、Case F、Case G ともに自由表面よりも気泡表面からの吸窒割合が大きい結果となった。これは、自由表面よりも気泡表面の物質移動係数が大きいためと考えられる。同じ大気雰囲気での Al 脱酸条件である Case F と Case G を比較すると、出鋼量が少ない Case F のほうが自由表面の寄与割合が大きい。これは Case F の比表面積(A/V)のほうが大きいためと考えられる。溶鋼 2400 kg を出鋼した Case G と Case H を比較すると、未脱酸条件の Case H のほうが僅かに自由表面の寄与が大きかった。表面積は同じ条件であっても、化学反応抵抗が大きい Case H は吸窒量が少なく、相対的に気泡表面からの吸窒割合が減少したためである。ここまでの計算は気泡および自由表面は大気と接する条件であったため、吸窒の駆動力は概ね同一であったが、Case I は取鍋内をアルゴン置換したため、Case I は自由表面の吸窒の駆動力が低下したことで、気泡からの吸窒の寄与割合が支配する結果となった。今回の検討では 200 kg、2400 kg と実生産規模に対しては溶鋼量が少ない条件であったが、転炉からの出鋼を考えた場合は気泡からの吸窒の寄与割合が高くなることが推定される。

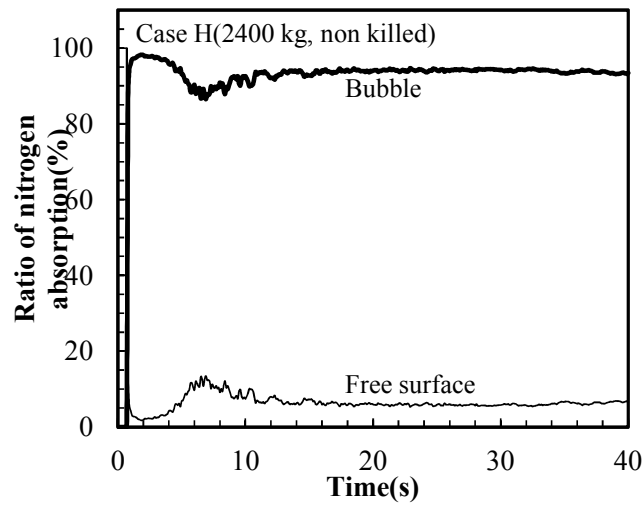


(a) Case F (weight of tapped steel: 200 kg, Al killed)

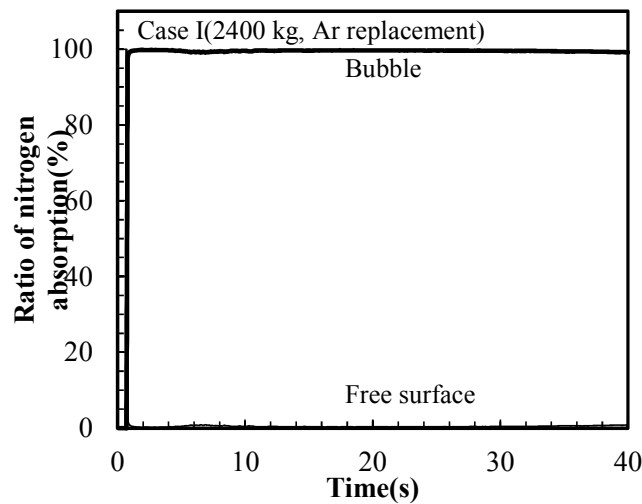
Fig. 4.10-1 Contribution ratio of free and bubble surface to nitrogen absorption.



(b) Case G (weight of tapped steel: 2400 kg, Al killed)



(c) Case H (weight of tapped steel: 2400 kg, non killed)



(d) Case I (weight of tapped steel: 2400 kg, Al killed)

Fig. 4.10-2 Contribution ratio of free and bubble surface to nitrogen absorption.

4.4.3. 吸窒過程の物質移動、反応抵抗

気泡および自由表面の寄与割合に加え、(a)液側物質移動、(b)気液界面での化学反応、(c)気側物質移動の寄与割合を明らかにすることで、どのような吸窒抑制対策が効果的であるかを検討できるようにする。そこで、上述した(a)から(c)までの各過程における反応抵抗を算出することを試みた。

吸窒反応を(4-10)式と置き、 $P_{N_2,i} \ll P$ かつ $P_N \ll P$ と仮定した場合、各過程におけるモル流束 N (mol/(s・m²))は(4-11)式から(4-13)式のように表される。ここで、 N_M :液相中窒素の物質移動モル流束(mol/(s・m²))、 N_R :窒素の化学反応モル流束(mol/(s・m²))、 N_G :気相中窒素の物質移動モル流束(mol/(s・m²))、 k_m :液相中窒素の物質移動係数(m/s)、 k_f :窒素の脱離反応の速度定数(m/(%・s))、 k_r :窒素の溶解反応の速度定数(mol/(m²・s・atm))、 k_g :気相中窒素の物質移動係数(m/s)、 ρ_L :溶鉄の密度(kg/m³)、 M_{N_2} :窒素の分子量(kg/mol)、 C_{N_2} :溶鉄中窒素のモル濃度(mol/m³)、 $C_{N_2,i}$:界面での窒素のモル濃度(mol/m³)、 $P_{N_2,i}$:気相中窒素の平衡分圧(atm)、 P_{N_2} :気相中窒素の分圧(atm)、 K_N :平衡定数、 R :気体定数(J/(mol・K))、 T :絶対温度(K)である。なお、 $k_f = K_N^2 \cdot k_r$ である。定常状態では各過程のモル流束は等しくなる($N = N_M = N_R = N_G$)ことから、(4-11)式から(4-13)式から $P_{N_2,i}$ および $C_{N_2,i}$ について解くと(4-14)式および(4-15)式が導かれ、(4-12)式に代入すると、最終的に(4-16)および(4-17)式を得る。なお、 k_{ov} :総括速度定数((mol・s)/(m・kg))である。(4-17)式左辺は k_{ov} の逆数であり、総括移動抵抗を表し、(4-17)式右辺は、(a) $1/K_N^2 k_m$:気側物質移動抵抗、(b) $1/k_f$:気液界面での化学反応抵抗、(c) RT/k_g :液側物質移動を表しており、(a)から(c)の値を直接比較することでどの過程が全体の反応を律速しているかを評価できる。

$$N=1/2N_2(g) \quad (4-10)$$

$$\text{液相中の物質移動:} \quad N_M = k_m(C_{N_2,i} - C_{N_2}) \quad (4-11)$$

$$\text{気液界面での化学反応:} \quad N_R = k_f P_{N_2,i} - k_r C_{N_2,i} = k_f \left(P_{N_2,i} - \frac{C_{N_2,i}}{K_N^2} \right) \quad (4-12)$$

$$\text{気相中の物質移動:} \quad N_G = \frac{k_g}{RT} (P_{N_2} - P_{N_2,i}) \quad (4-13)$$

$$P_{N_2,i} = P_{N_2} - \frac{RT}{k_g} \cdot N \quad (4-14)$$

$$C_{N_2,i} = C_{N_2} + \frac{1}{k_m} \cdot N \quad (4-15)$$

$$N = k_{ov} \cdot \left(P_{N_2} - \frac{C_{N_2}}{K_N^2} \right) \quad (4-16)$$

$$\frac{1}{k_{ov}} = \left(\frac{1}{K_N^2 k_m} + \frac{1}{k_f} + \frac{RT}{k_g} \right) \quad (4-17)$$

溶鋼 200 kg、2400 kg を出鋼した Case F から Case I について、物質移動、反応抵抗の割合および総括移動抵抗の経時変化を Fig. 4.11 に示す。出鋼中は初期ほど注入高さが高く、容器内溶鋼量も少ないため、液側物質移動係数が大きくなるため、全ての条件で注入開始直後は反応抵抗および気側物質移動抵抗が支配的となった。この傾向は気泡、自由表面両方で見られ、その後は徐々に液側物質移動抵抗の割合が増大し、注入末期には4割から7割が液側物質移動抵抗となった。気泡表面では反応抵抗の割合が大きく、Al 脱酸条件とした Case F、G、I は概ね同じ傾向であったが、未脱酸条件とした Case H は注入末期まで反応抵抗の割合が最も高い状態であった。一方、自由表面ではすべての条件で気側物質移動抵抗が高く、末期にかけて液側物質移動抵抗が増大する傾向となった。以上の結果から、出鋼時の吸室を抑制する視点からは、反応抵抗を増大させることで注入開始直後の吸室を効果的に抑制できるが、注入中期から末期には物質移動抵抗が支配的となるため、注入後半は容器内の混合を遅らせるといった手法が有効と考えられる。

なお、本研究では 4.4.1 で示したように気側物質移動係数 k_g を見積もる際のガス側境界層厚み δ を、気泡半径および溶鋼表面から保持容器の上端間の距離としたが、 δ に関しては議論が不足していると考えられ、今後の課題である。

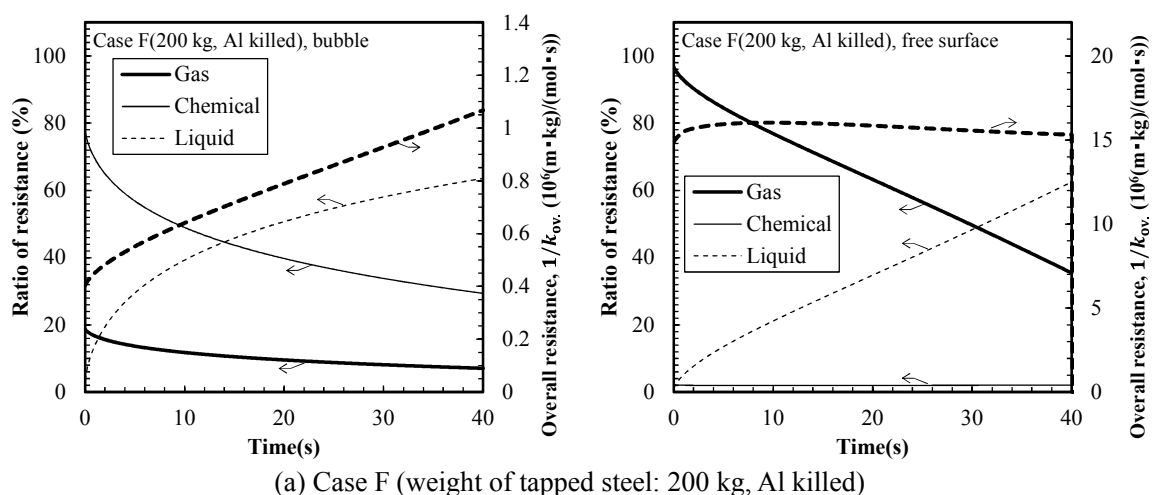
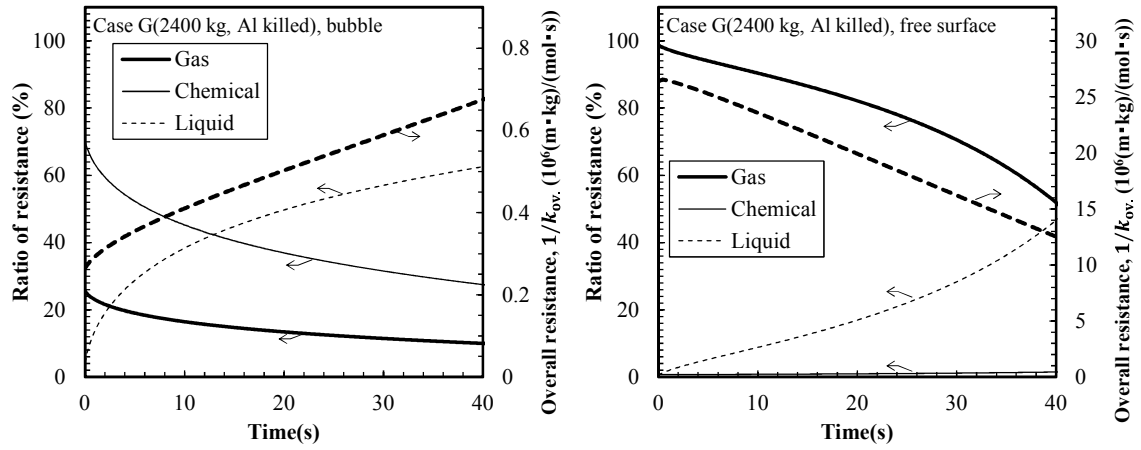
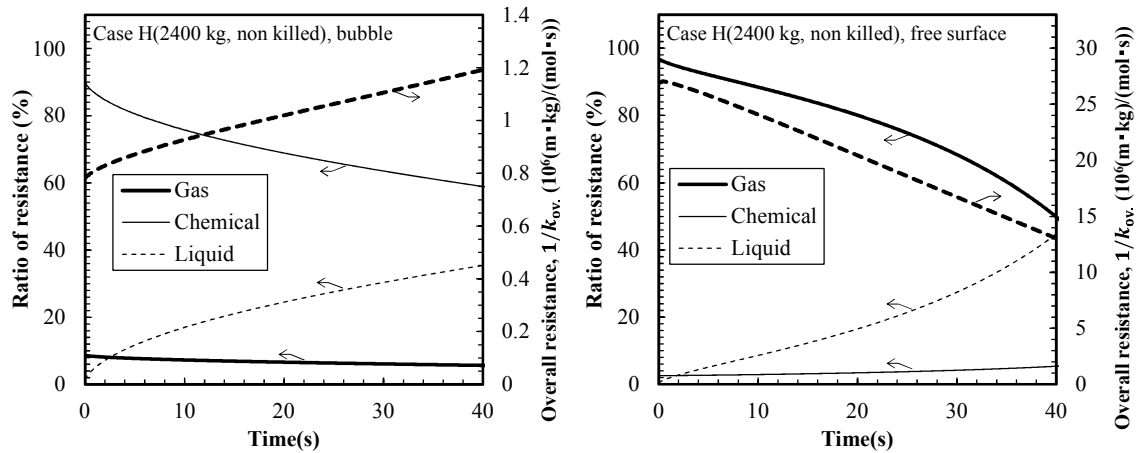


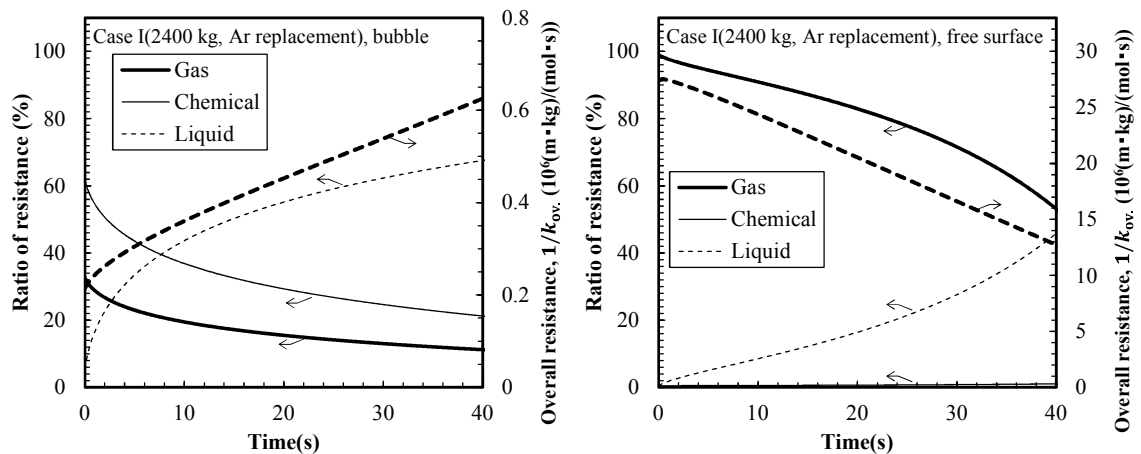
Fig. 4.11-1 Ratio of resistance of mass transfer of liquid and gas phase and chemical reaction.



(b) Case G (weight of tapped steel: 2400 kg, Al killed)



(c) Case H (weight of tapped steel: 2400 kg, non killed)



(d) Case I (weight of tapped steel: 2400 kg, Ar replacement)

Fig. 4.11-2 Ratio of resistance of mass transfer of liquid and gas phase and chemical reaction.

4.4.4. 溶解炉内の窒素濃度の影響

溶鋼量 2400 kg を取鍋に出鋼した Expt. G, H および I では、出鋼前の誘導炉内の溶鋼はアルゴン雰囲気中で保持されるが、実験設備の都合上、出鋼前に大気解放され、出鋼準備が整うまでの約 3 分は大気に晒される。また、出鋼中も高周波誘導炉内の溶鋼は大気からの吸窒が生じる。そこで、高周波誘導炉内の溶鋼の吸窒量を試算することを試みた。溶鋼保持中の高周波出力を 300 kW とすると、既往文献¹⁶⁾に記載の方法で求めた溶鋼保持中の攪拌動力密度 ϵ は 90 W/ton と見積もられる。この値を (3-17) 式に代入すると $k_{m,F}=0.000032$ m/s と算出される。なお、出鋼中は高周波加熱を停止するため誘導による攪拌は生じないが、出鋼中は出鋼流に応じて溶鋼表面は流動することから、出鋼中も溶鋼保持中と同じ速度で吸窒が生じるように取り扱った。同様に、(4-4) 式から算出した $k_r=0.11$ m/(% \cdot s)、 $\delta=0.40$ m として (4-5) 式から算出した $k_{g,F}=0.0012$ m/s を (4-2) 式に代入して求めた高周波誘導炉内の窒素濃度の経時変化を Fig. 4.12 に示す。3 分保持の間に、溶鋼中窒素濃度は 0.0002% から 0.0003% 程度吸窒が生じ、出鋼末期は誘導炉内の溶鋼量が減少することで、窒素濃度が高くなる挙動を示した。なお、ここで検討した溶鋼保持中の吸窒は溶鋼実験特有の取り扱いであり、実際に転炉から出鋼する際は転炉内のスラグによって溶鋼表面が被覆されており、出鋼中の転炉内での吸窒量は僅かであると考えられる。

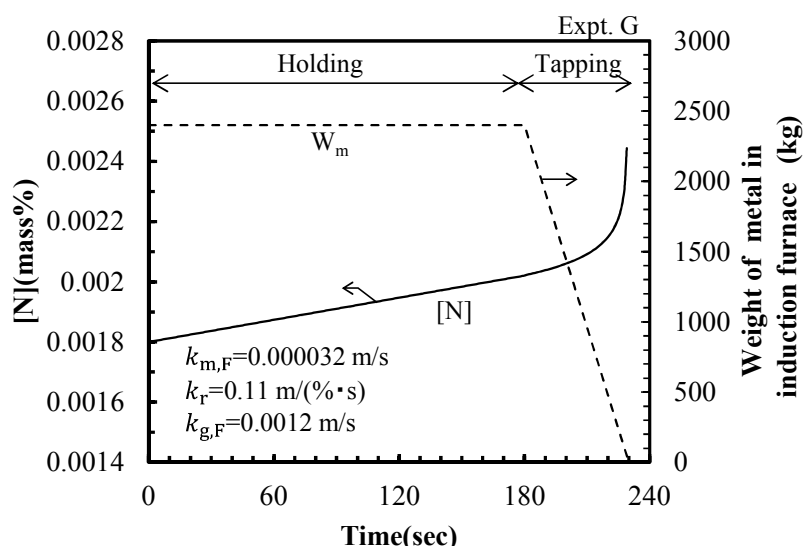
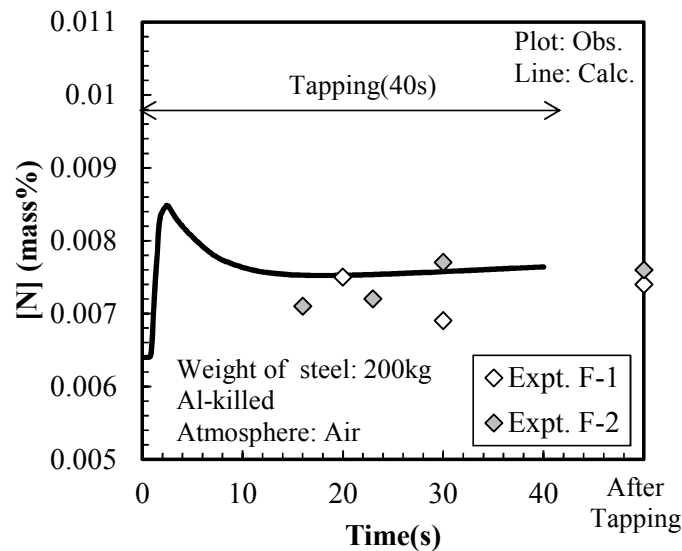
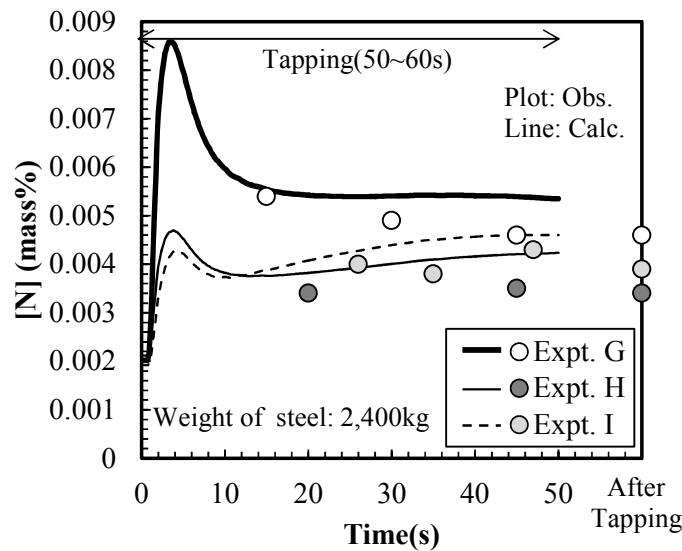


Fig. 4.12 Change of [%N] in induction furnace before and during tapping.

誘導炉内での吸窒を考慮し、Fig. 4.12 で求めた $[\%N]_0$ を代入して算出した Expt. F から I の出鋼中の窒素濃度の経時変化を Fig. 4.13 に示す。全条件で吸窒量が増加し、実験結果から乖離する結果となった。実験結果と計算結果に差異が生じる理由としては、物質移動係数 $k_{m,B}$ が適切に設定できていない可能性がある。Fig. 4.9 もしくは Fig. 4.13 の計算では窒素底吹き実験結果から算出した物質移動係数 $k_{m,B}$ をそのまま適用したが、次節では底吹きと注入流によるガス吸収挙動は攪拌動力密度 ϵ に対する依存性は変わらないと仮定し、最も良く実験結果を再現できる物質移動係数 $k_{m,B}$ を算出することを試みた。また、物質移動係数 $k_{m,B}$ はそのままに、反応界面積 A および化学反応速度定数 k_r についても考察を加えた。



(a) Expt. F (weight of tapped steel: 200 kg)



(b) Expt. G, H and I (weight of tapped steel: 2400 kg)

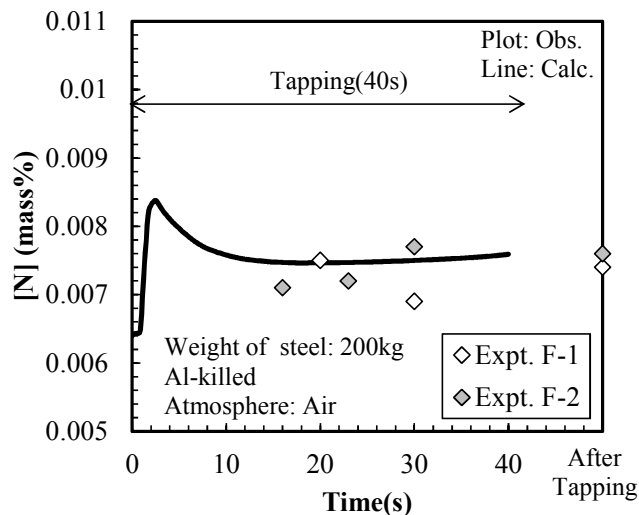
Fig. 4.13 Change of [%N] during tapping. (adjusted parameter : [%N]₀^u)

4.4.5. 注入に伴うガス吸収時の液側物質移動係数

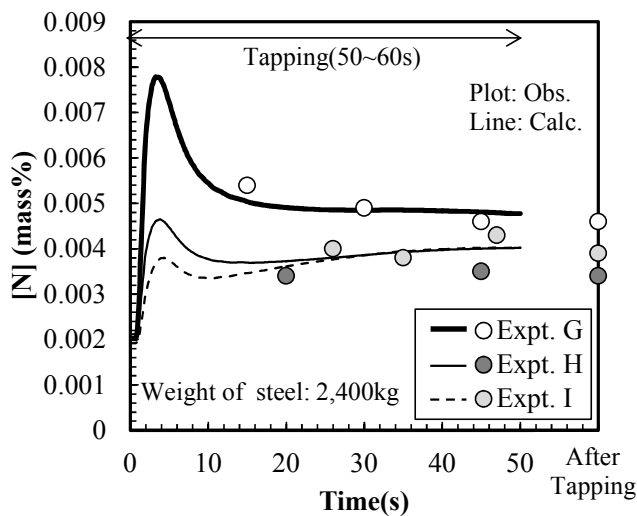
底吹きによるガス吸収と注入に伴うガス吸収において、物質移動係数 $k_{m,B}$ に及ぼす攪拌動力密度 ϵ の依存性は(3-16)式で示した0.6043で変わらないと仮定し、実験結果と計算結果の誤差が最少になるように切片を調整することで Expt. F から I の窒素挙動を再現することを試みた。この検討から得た注入に伴うガス吸収に関する物質移動係数 $k_{m,B}$ の推定式(4-18)式を用いて計算した Expt. F から I の窒素挙動を Fig. 4.14 に示す。切片を修正することで、計算結果は Fig. 4.13 と比較してより実験結果に近づいた。 N_2 ガス底吹き実験結果と(4-18)式を比較すると、Fig. 4.15 に示すように注入時の $k_{m,B}$ は N_2 ガス底吹き実験で得た実績の下限近傍であり、絶対値としても従来知見の範囲内であったことが確認できた。注入時の $k_{m,B}$ が底吹き時よりも低下した理由としては、注入に伴って気泡が分裂し、気泡表面積が大きくなることで相対的に $k_{m,B}$ が小さく見積もられたことが考

えられるが、溶鋼系で注入流の攪拌動力密度 $\dot{\epsilon}$ を一定に維持した状態での $k_{m,B}$ を測定するのは困難であり、気泡生成機構の違いによる $k_{m,B}$ の絶対値の大きさに関しては今後の検討課題である。

$$\log k_{m,B} = 0.6043 \cdot \log \dot{\epsilon} - 4.645 \quad (4-18)$$



(a) Expt. F (weight of tapped steel: 200 kg)



(b) Expt. G, H and I (weight of tapped steel: 2400 kg)

Fig. 4.14 Change of [%N] during tapping. (adjusted parameter : $k_{m,B}$)

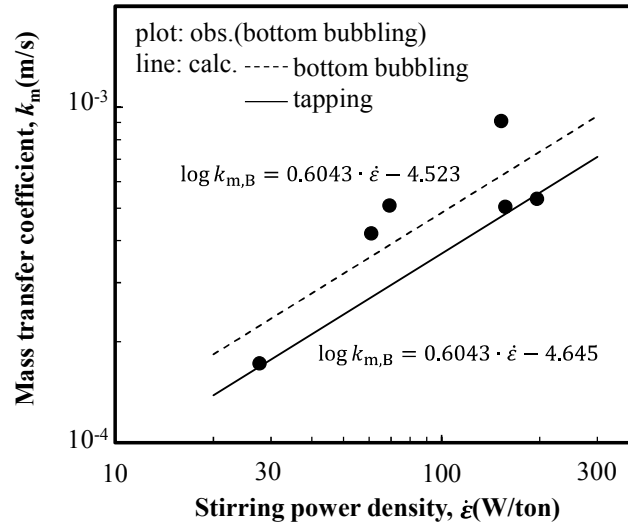


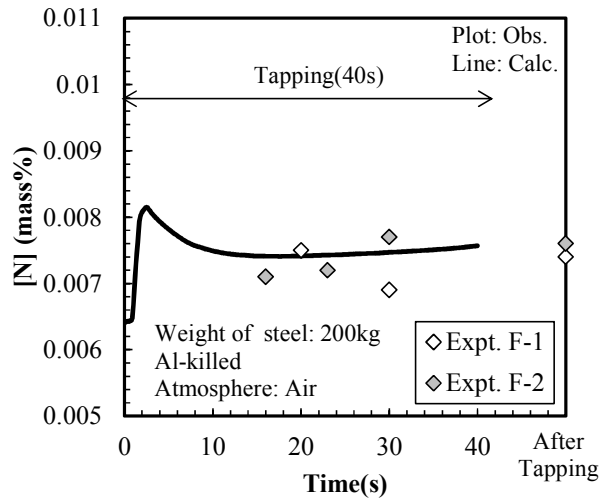
Fig. 4.15 Relation between stirring power density, ϵ and mass transfer coefficient, k_m .

4.4.6. 注入に伴うガス吸収時の反応界面積、化学反応速度定数

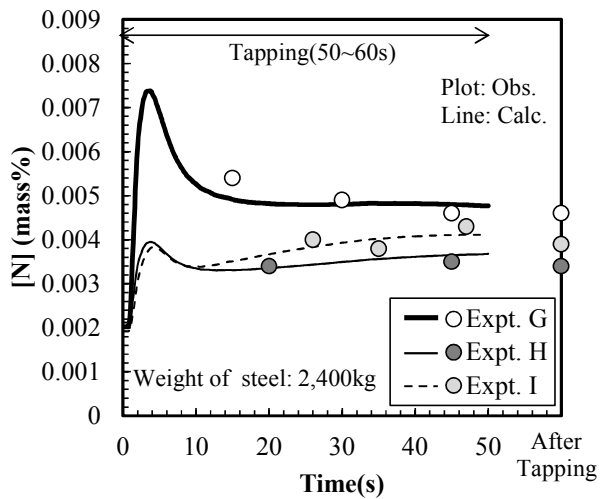
実験結果と計算結果に差異が生じる理由としては、物質移動係数 $k_{m,B}$ 以外に、反応界面積 A もしくは化学反応速度定数 k_r が実際とは異なる可能性が考えられる。そこで、 $k_{m,B}$ は底吹き実験から得た(3-16)式を用いて算出し、実験結果を再現可能な A および k_r の算出を試みた。(4-19)式もしくは(4-20)式を使って算出した A もしくは k_r で計算した出鋼中の窒素濃度の経時変化を Fig. 4.16、Fig. 4.17 に示す。ここで、 A_{adj} :修正反応界面積(m^2)、 A_0 :数値計算で算出した反応界面積(m^2)、 ϵ_A :修正係数(-)、 $[\%O]_{surf}$:気泡表面の酸素濃度(mass%)、 $[\%O]$:溶存酸素濃度(mass%)である。反応界面積に関して、巻き込まれた気泡中の窒素が吸収されることで気泡径が小さくなると仮定し、Al脱酸条件では0.8倍、未脱酸条件では0.7倍に調整することで実験結果を概ね再現できた。また、 k_r に関して、界面活性元素である酸素は気泡もしくは自由表面で局所的に高濃度になると仮定し、溶存酸素よりも0.0030%高い値に調整することで実験結果を概ね再現できた。4.4.5で検討した $k_{m,B}$ を調整して得た結果を含めて比較した場合、最も実験結果に近かったのは A を調整した場合であった。しかしながら、定性的にはAl脱酸条件の方が化学反応抵抗が小さく、吸窒量が大きくなることを考えると、 ϵ_A は未脱酸条件よりもAl脱酸条件の方が小さくなると考えられ、上記した0.8倍、0.7倍とした仮定では矛盾することになる。実際に吸窒反応が生じている場面では $k_{m,B}$ 、 A 、 k_r の一つだけが吸窒速度に影響するのではなく、それぞれに複合的に吸窒速度に影響していると考えられる。より詳細な物質移動、化学反応抵抗の寄与割合に関しては、今後の検討課題である。

$$A_{adj} = A_0 \cdot \epsilon_A \quad \epsilon_A = 0.8(\text{Al killed}), \epsilon_A = 0.7(\text{non killed}) \quad (4-19)$$

$$[\%O]_{surf} = [\%O] + 0.0030 \quad (4-20)$$

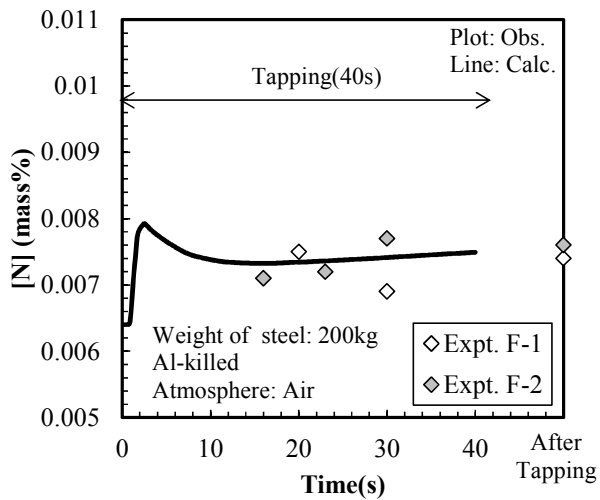


(a) Expt. F (weight of tapped steel: 200 kg)



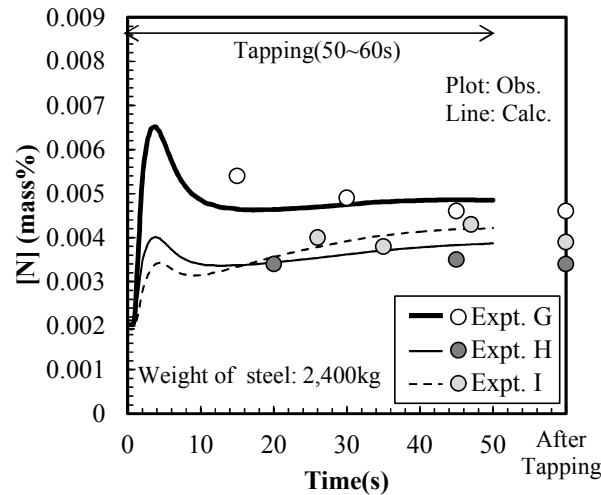
(b) Expt. G, H and I (weight of tapped steel: 2400 kg)

Fig. 4.16 Change of [%N] during tapping. (adjusted parameter : A)



(a) Expt. F (weight of tapped steel: 200 kg)

Fig. 4.17-1 Change of [%N] during tapping. (adjusted parameter : k_T)



(b) Expt. G, H and I (weight of tapped steel: 2400 kg)

Fig. 4.17-2 Change of [%N] during tapping. (adjusted parameter : k_r)

4.4.7. 窒素吸収量の経時変化

物質移動係数 $k_{m,B}$ を調整して算出した、Expt. Gにおける出鋼中の窒素吸収量の経時変化を Fig. 4.18 に示す。窒素吸収が最も大きいのは出鋼直後であり、これは Fig. 4.6 に示したように出鋼直後の気液界面積が大きいことに加え、取鍋内の溶鋼量も少ないため、単位体積当たりの攪拌動力も大きく、物質移動係数が大きいためである。出鋼開始から 10 秒間(出鋼時間全体の 20%)の吸窒量は 0.0173 kg で、出鋼期間全体の吸窒量 0.0651 kg に対して約 26%であり、出鋼初期に雰囲気窒素濃度を低減するといった吸窒抑制対策を適用するのが最も効果的である。しかしながら、出鋼中は継続して溶鋼中に窒素が吸収されているため、吸窒速度が大きい出鋼初期に絞って吸窒抑制対策を適用したとしても効果は限定的であると考えられる。

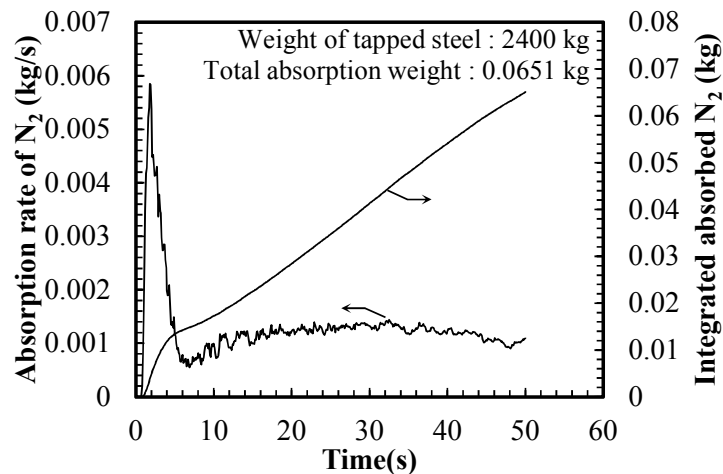


Fig. 4.18 Change of nitrogen absorption rate during tapping. (Expt. G)

4.4.8. 出鋼高さの影響

第2章の水モデル実験ではガス吸収挙動に及ぼす出鋼高さの影響を検討し、Fig. 2.11 に示したように出鋼高さが低い条件ほど吸窒量を低減する結果を得た。そこで、Case G の格子を使い、出鋼流の流入条件を変更して、出鋼位置を取鍋底部から 0.80 m に変更した際の気泡挙動を Case G' として検討した上で、(4-18)式で求めた $k_{m,B}$ を使って吸窒挙動を見積もった。

計算条件を Table 4.8、取鍋内の様子を Fig. 4.19、気泡表面積を Fig. 4.20 に示す。Fig. 4.5(b)と比較すると、Case G'では注入流の径が大きくなる一方で注入流の速度が低下することで、注入流に伴って巻き込まれる気泡が少なくなる結果となった。注入流のレイノルズ数を求めると、Case G では 2.82×10^5 、Case G'では 1.65×10^5 程度と見積もられる。このため、Case G は Case G'よりも注入流の乱れが大きいことで、より多くのガスが巻き込まれると理解できる。

Table 4.8 Calculation settings.

Item	Case G	Case G'
Weight of tapped metal (kg)	2,400	2,400
Tapping rate (kg/s)	48	48
Tapping height (m)	2.080	0.80
Inlet velocity (m/s)	5.0	1.41
Diameter of stream (mm)	36.7	75.9
Reynolds number (-)	2.82×10^5	1.65×10^5
Angle of stream (degree)	82	82
Size of receive vessel	$\phi 750 \times 788H$	$\phi 750 \times 788H$

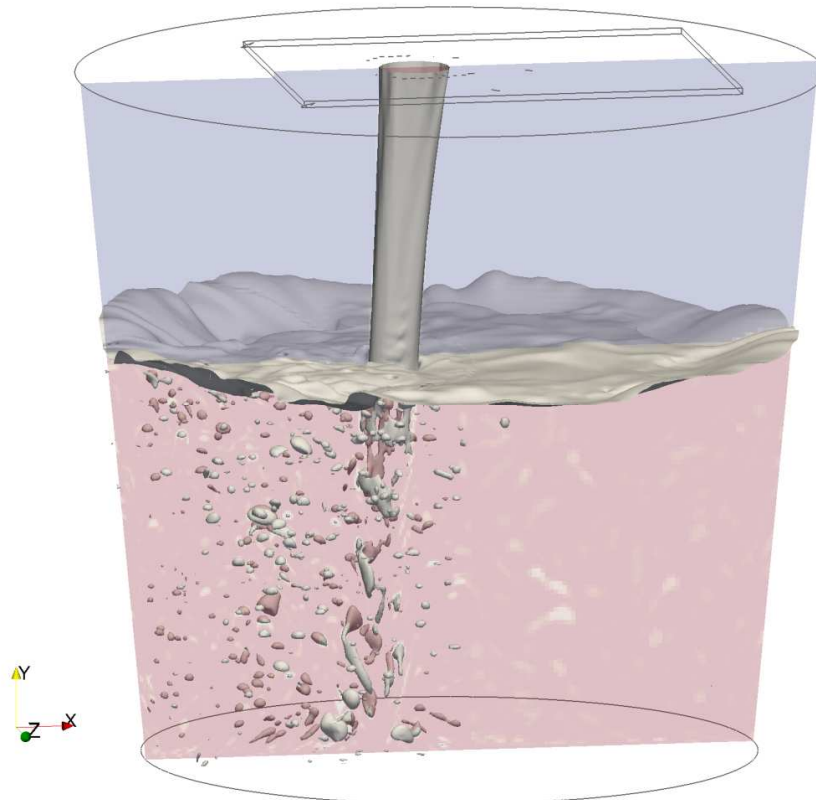


Fig. 4.19 Image of bubble and free surface during tapping. (Case G')

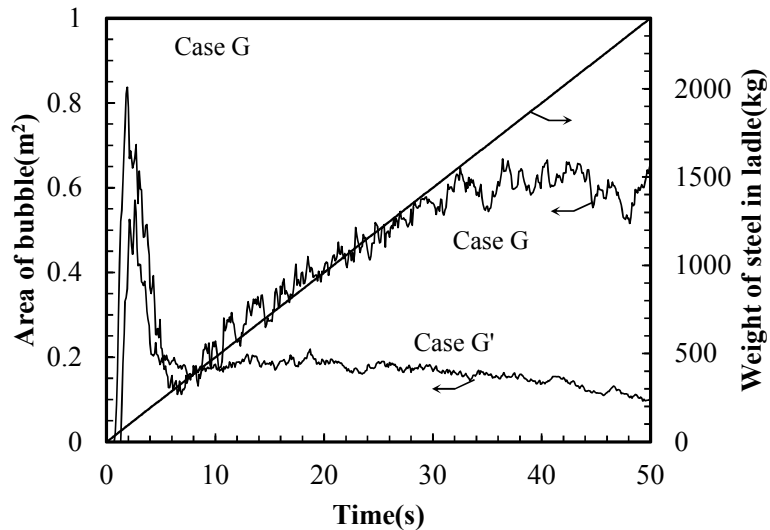


Fig. 4.20 Comparison of area of bubble between Case G and Case G'.

算出した気液界面積を使って求めた Case G'の吸窒挙動を Fig. 4.21 に示す。出鋼末期での吸窒量は Case G の 0.0028% に対して、Case G'では 0.0008% まで低減する試算結果となった。これは、注入流へのガス巻き込み量が低減することに加え、出鋼位置が低くなることで落下エネルギーも小さくなることから、(4-3)式から見積もられる攪拌動力密度 ϵ が小さくなることで、物質移動係数 $k_{m,B}$ および $k_{m,F}$ が低下するためである。上述したように、出鋼高さを低減することは出鋼時の吸窒抑制に大きな効果が期待できるが、実現するには大規模な設備改造が必要であることに加え、他設備との干渉や出鋼中の合金添加といった操業への影響を考慮する必要がある。このため、実現に向けては転炉操業から出鋼するまでのプロセスを総合的に考えた設備設計および操業設計が必要である。

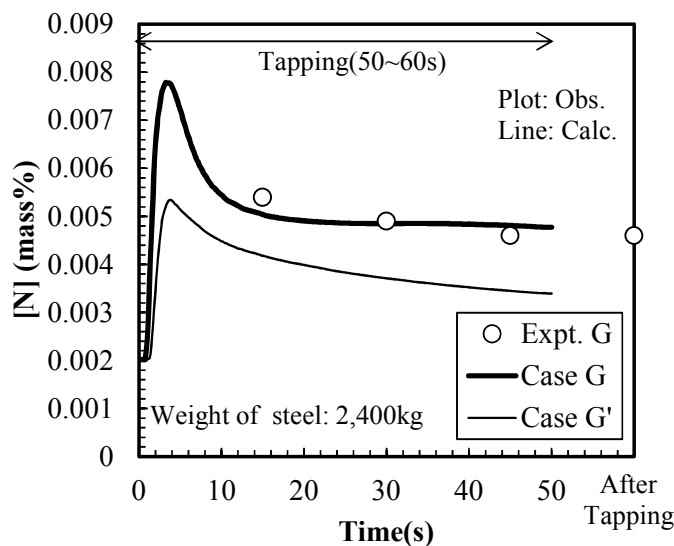


Fig. 4.21 Change of [%N] during tapping. (parameter : tapping height)

4.4.9. 100 ton 転炉出鋼時の吸窒挙動の推定

Case Jとして算出した100 ton 転炉から取鍋に出鋼時した際の気液界面積 A と(4-18)式、(3-17)式、(4-4)式および(4-5)式から求めた物質移動係数 k_m 、 k_r 、 k_g を(4-1)式および(4-2)式に代入し、100 ton 転炉から取鍋に出鋼した際の窒素濃度の経時変化を試算した。転炉内の溶鋼中窒素濃度は0.0010 mass%と仮定し、(a)未脱酸、(b)Si脱酸、(c)Al脱酸を想定して溶鋼中酸素濃度を0.050、0.010、0.0003 mass%とし、Table 4.9に示した条件で計算した取鍋内の窒素濃度の経時変化をFig. 4.22に示す。100 ton 転炉から取鍋に出鋼した場合の取鍋内の溶鋼中窒素濃度は2400 kgの溶鋼を出鋼したExpt. GもしくはExpt. Hに近い挙動になる試算結果を得た。また、SiもしくはAlを出鋼中に添加する場合、ある程度取鍋に溶鋼が満たされてから添加されることを考慮し、出鋼開始30秒時点でSiもしくはAl添加した条件での取鍋内の窒素濃度の経時変化をFig. 4.23に示す。溶鋼中酸素濃度が低下するタイミングから急速に吸窒が進む挙動を示した。Abeら⁶⁾は釜石の90 ton 転炉からの出鋼前後の吸窒量を、未脱酸鋼で0.0002 mass%、AlもしくはSi脱酸条件の最小値が0.0011 mass%、最大値が0.0022 mass%と報告している。この結果に対して、今回の試算における出鋼前後の吸窒量は(a)未脱炭条件で0.00017 mass%、(b)Si脱酸条件で0.00110 mass%、Al脱酸条件で0.00191 mass%と見積もられた。今回試算した条件は釜石の90 ton 転炉条件を模擬している訳では無いが、同規模の転炉において出鋼前後の吸窒量は概ね一致していることから、本研究で構築した手法は概ね妥当であると考えられる。

Table 4.9 Average rate constants during tapping at 100 ton CV.

	Deoxidizer	$k_{m,B}$ (m/s)	$k_{m,F}$ (m/s)	k_r (m/(%·s))	$k_{g,B}$ (m/s)	$k_{g,F}$ (m/s)
Case J(a)	Non	0.0038	0.00047	0.002	0.133	0.00029
Case J(b)	Si	0.0038	0.00047	0.021	0.133	0.00029
Case J(c)	Al	0.0038	0.00047	0.121	0.133	0.00029

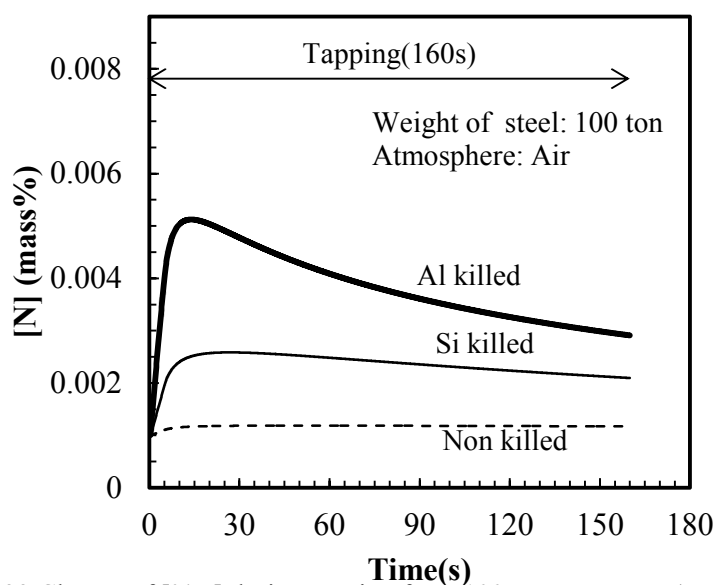


Fig. 4.22 Change of [%N] during tapping from 100 ton converter. (parameter : deoxidizer)

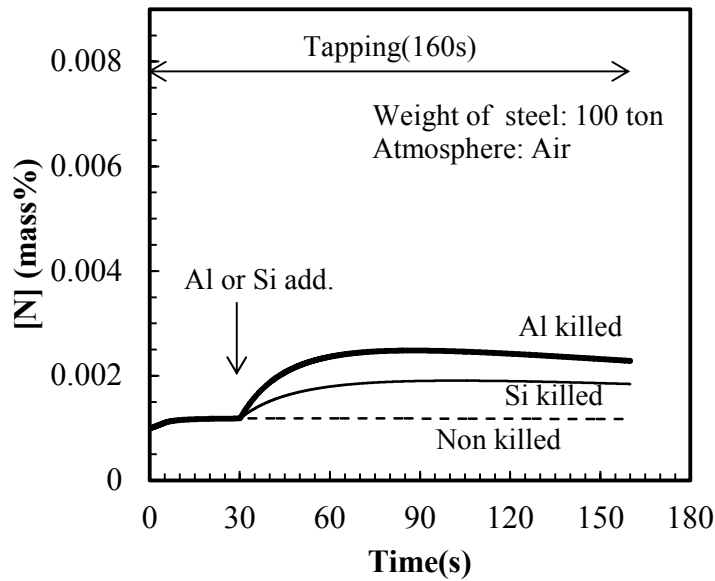


Fig. 4.23 Change of [%N] during tapping from 100 ton converter. (parameter : deoxidizer)

4.4.10. 吸窒挙動に及ぼす滝壺部の窒素濃度の影響

Fig. 4.23 に示したように出鋼開始 30 秒時点で溶鋼を Al 脱酸した場合の出鋼前後の吸窒量は 0.0013 mass%と見積もられたが、高纯净低窒素鋼を溶製することを考えた場合、出鋼初期に Al 脱酸する条件であっても出鋼前後の吸窒量を 0.0005 mass%程度に抑制する必要がある。そこで、吸窒挙動に及ぼす滝壺部の窒素濃度の影響を検討した。Case J の条件で、出鋼開始 30 秒に Al 脱酸する条件において、滝壺部の窒素濃度を変えた場合の溶鋼中窒素濃度の経時変化を Fig. 4.24 に示す。出鋼前後の吸窒量を 0.0005 mass%以下に抑制するには、滝壺部の窒素分圧を 0.19 atm 以下に低減することが必要であることが分かる。実生産規模において取鍋内全体もしくは滝壺近傍の窒素分圧を低減するのは工業的には難易度が高いと考えられるが、今後の技術革新によって安価に窒素分圧を低減できるようになれば、Al 脱酸条件であっても出鋼中の吸窒量を低減できることが示された。

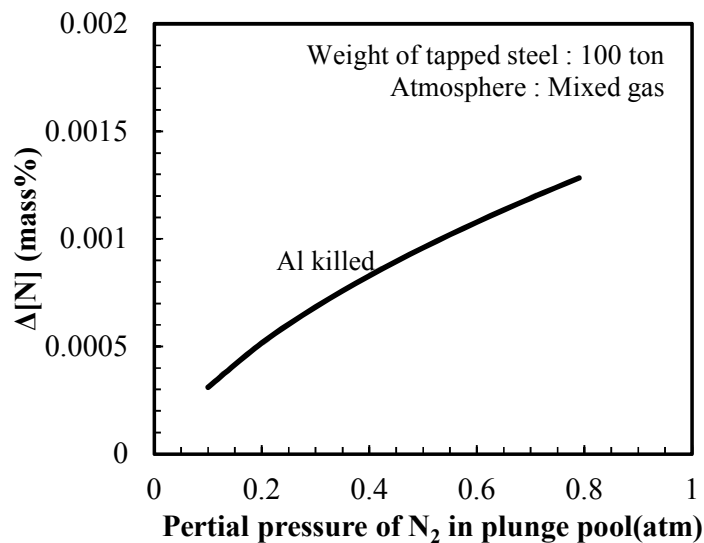


Fig. 4.24 Relation between partial pressure of N_2 in plunge pool and $\Delta[N]$ during tapping.

4.4.11. 吸窒挙動に及ぼす脱酸剤添加タイミングの影響

前述したように、溶鋼を脱酸するタイミングによって出鋼中の吸窒挙動は大きく影響を受ける。そこで、脱酸剤添加タイミングが出鋼前後の吸窒量に及ぼす影響を検討した。Case J の条件における溶鋼への Al もしくは Si 添加タイミングと出鋼前後の吸窒量の関係を Fig. 4.25 に示す。Al もしくは Si を添加するタイミングが早いほど吸窒量が多くなる結果となった。出鋼中に脱酸剤を添加する場合、出鋼中の早いタイミングに添加するほど混合時間を確保できる。しかしながら、添加タイミングが早いほど吸窒量は大きくなることから、均一混合が確保できる範囲で可能な限り出鋼末期に脱酸剤を添加することで吸窒量を低減できると考えられる。

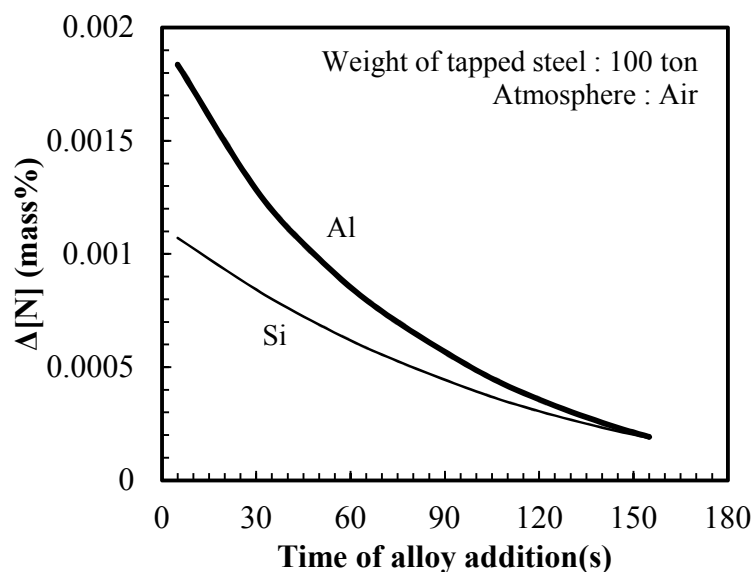


Fig. 4.25 Relation between Al or Si addition time and delta [N] during tapping.

4.5. 結言

本章では、出鋼時の溶鋼中窒素濃度の経時変化を溶鋼実験で調査するとともに、水モデル実験で得た知見をもとに出鋼時の吸窒挙動を再現可能な解析モデルを構築した。構築したモデルを使って溶鋼 100 ton を転炉から取鍋に出鋼する際の出鋼内溶鋼中の窒素濃度挙動を推定するとともに、高純度低窒素鋼溶製に向けて吸窒挙動に及ぼす脱酸剤添加タイミング、滝壺部での窒素濃度の影響を検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 出鋼時の注入流による気泡巻き込み挙動および自由表面を CFD で再現し、気泡表面積 A_B および自由表面積 A_F を定量評価できた。
- (2) CFD で算出した気泡表面積 A_B および自由表面積 A_F と、実験条件に合わせて求めた物質移動係数 k_m 、 k_r 、 k_g を用いて、出鋼時の吸窒挙動を再現可能な、物質移動と化学反応の混合律速モデルを構築した。
- (3) 取鍋内へのアルゴンガス吹き込みに伴う取鍋内の窒素濃度挙動を再現可能な、気相中窒素濃度推定手法を構築し、滝壺および自由表面における窒素濃度挙動を推定した。
- (4) 注入中の吸窒過程の物質移動、反応抵抗を比較し、注入開始直後は反応抵抗および気側物質移動抵抗が支配的だが、その後は徐々に液側物質移動抵抗の割合が増大し、注入末期には 4 割から 7 割が液側物質移動抵抗になることを明らかにした。
- (5) 溶鋼量 200 kg、2400 kg 規模の溶鋼を捨て型もしくは取鍋に出鋼した際の溶鋼中窒素濃度の経時変化に基づき、注入に伴うガス吸収時の気泡表面における物質移動係数 $k_{m,B}$ を下式として定式化した。

$$\log k_{m,B} = 0.6043 \cdot \log \dot{\epsilon} - 4.645$$

- (6) 100 ton 規模の転炉における出鋼中の取鍋内窒素濃度挙動を推定し、出鋼前後の吸窒量を 0.0005 mass%以下にするのに必要な Al、Si 添加するタイミング、滝壺部近傍の N_2 分圧を検討した。

4.6. 参考文献

- ¹ T. E. Brower, J. W. Bain and B. M. Larsen : Open Hearth Proceedings, AIME, New York, (1950), 161.
- ² M. Shimada and R. Shimizu : *Tetsu-to-Hagané*, **45**(1959), 251 (in Japanese).
- ³ S. Asai, I. Muchi : *Tetsu-to-Hagané*, **53**(1967), 746 (in Japanese).
- ⁴ T. Choh, K. Iwata and M. Inouye : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(1983), 680.
- ⁵ 務川進:大量生産規模における不純物元素の精錬限界, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996),192.
- ⁶ Y. Abe, M. Nishimura, H. Katayama and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1955 (in Japanese).
- ⁷ K. Nakanishi and T. Fujii : *Tetsu-to-Hagané*, **59**(1973), S460 (in Japanese).
- ⁸ OpenFOAM-The open source computational fluid dynamics(CFD) toolbox, OpenFOAM Foundation, <http://www.openfoam.org/>, (accessed 2019-04-21).
- ⁹ A. K. Biń : *Chem. Eng. Sci.*, **48**(1993), 3585.
- ¹⁰ K. Harashima, S. Mizoguchi, H. Kajioka and K. Sakakura : *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 1559 (in Japanese).
- ¹¹ M. Kawakami, K. Ito, M. Okuyama, T. Kikuchi and S. Sakase : *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 661 (in Japanese).
- ¹² F. Takahashi, Y. Momoi, K. Kajikawa and K. Oikawa: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 1746.
- ¹³ R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons Inc., New York, (1960), 508.
- ¹⁴ S. Mukawa and M. Mizukami : *Tetsu-to-Hagané*, **88**(2002), 243 (in Japanese).
- ¹⁵ B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell : The Properties of Gases and Liquids, 5th Ed., McGraw-Hill, New York, (2005), Appendix B.1.
- ¹⁶ T. Ohnishi, W. Takagi, I. Wakasugi, Y. Katagiri, M. Aoki, H. Matsumoto and K. Ogawa : *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), A53 (in Japanese).

5. 結論

本研究は、出鋼時に生じる注入現象を対象として、水モデル、溶鋼実験、数値計算を組み合わせ手法によって、注入現象に関わる理解を深め、出鋼中の吸室挙動に及ぼす種々の支配因子の影響を定量的に検討した。以下に、本研究の内容を要約するとともに、本研究の工学的意義と課題を述べ、低窒素鋼溶製に係る製鋼プロセスの将来展望について纏めた。

5.1. 本論文の要約

5.1.1. 第1章—序論

精錬中の窒素濃度挙動、特に出鋼時の吸室挙動に関する報告をレビューし、強脱酸条件ほど吸室量が大きいことを指摘した。出鋼時の吸室挙動を検討するにあたって、これまで出鋼中の窒素濃度挙動は調査、解析されてきていない課題、また、出鋼時の吸室挙動を精度良く解析できる手法が確立されていない課題およびその背景について述べた。また、出鋼時の吸室挙動解析に適用可能な混合律速モデル、物質移動および化学反応速度定数に関する既往知見をレビューした。さらに、今後適用範囲が広がると考えられる CFD を使った研究例を示すとともに、水モデル、溶鋼実験、数値計算を組み合わせ手法を使った、溶鋼注入時の鋼の吸室挙動解析手法の確立ならびに種々の支配因子の影響を明らかにすることを本研究の目的とすることを述べた。

5.1.2. 第2章—注入流のガス吸収挙動に関する水模型実験

注入時のガス吸収挙動

転炉から取鍋への溶鋼出鋼時に生じる取鍋内での窒素吸収挙動を再現するにあたり、予め溶存酸素濃度を低下させた低酸素水を、転炉を模擬した上容器から、取鍋を模擬した下容器に注入し、その際の溶存酸素濃度の経時変化を連続測定する水模型実験装置を構築した。

実験結果から、注入に伴うガス吸収速度は注入初期に極大値を示し、下容器内の浴深が深くなるに従って低減することを明らかにした。また、注入時のガス吸収挙動は注入に伴うエネルギーに基づいて構築された容量係数の推定式および上容器からの低酸素水による希釈を考慮した推定式を使って注入時のガス吸収挙動を再現できることを確認した。さらに、注入に伴うガス吸収は主に滝壺部分で生じており、自由表面からのガス吸収量は限定的であることが示唆された。実験結果および推定式を使った検討からは、注入位置が高く、ノズル径が大きい条件ほどガス吸収速度は大きくなるが、ノズル径に関しては出鋼時間とも関連しており、注入速度を増大させることでガス吸収量自体を低減できる可能性が示された。

注入時のガス吸収挙動に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響

注入挙動を調査する水模型実験装置において、雰囲気ガス濃度を任意に調整した状態で、注入に伴う溶存酸素濃度の経時変化を連続測定できる実験装置を構築した。

実験結果から、雰囲気中のガス濃度を低減することで注入に伴うガス吸収量を低減できることが明らかになった。雰囲気ガス濃度を変更した際の溶存酸素濃度挙動は、吸ガス容量係数と希釈を考慮した推定式における平衡値に雰囲気ガス濃度を代入することで再現できることが示され、本手

法の有用性が確認された。また、下容器内へのアルゴン吹込み実験結果を再現する検討を通して、注入時には容器外からの気相流入が生じており、滝壺へも供給されていることが判明した。さらに、この時の滝壺部および自由表面におけるガス濃度を直接測定した結果を元に、滝壺部、自由表面におけるガス濃度の経時変化を見積もることが出来る推定式を構築した。

注入に伴う滝壺形成とガス吸収挙動解析

注入に伴うガス吸収挙動を検討するにあたり、CFD を使った気液界面積の算出を試みた。CFD による気液界面積の計算結果の妥当性を確認するため、注入に伴って滝壺に巻き込まれるガス体積を実験的に評価できる水模型実験装置を構築した。

ガス体積評価実験と同じ条件を CFD で再現したところ、流体の void 率 F を 0.5 に設定することで実験結果を概ね整理できることを確認した。また、滝壺での気泡を介したガス吸収時の物質移動係数 $k_{m,B}$ と底吹き実験から算出した物質移動係数 $k_{m,B}$ の両者を攪拌動力密度 ϵ で統一的に説明した。さらに、水-空気系と溶鋼-空気系での CFD 結果を比較し、滝壺部では断続的に比較的大きい気泡が生成していることが示唆された。

5.1.3. 第 3 章-溶鋼への窒素ガス吹込み時の窒素吸収挙動解析

溶鋼への窒素ガス吹込み実験を通して、気泡界面および自由表面からの窒素吸収速度を評価した。実験装置およびガス吹込み条件を種々変更して攪拌動力密度 ϵ を変えたとともに、物質移動と化学反応の混合律速モデルを使った解析を試みた。

CFD を用いた解析により、底吹き実験における気泡表面の面積 A_B および自由表面の面積 A_F を定量的に明らかにした。底吹き実験結果を物質移動、化学反応の混合律速モデルで解析し、 A_B および A_F を代入することで、気泡表面と自由表面の物質移動係数 $k_{m,B}$ および $k_{m,F}$ を算出した。吸窒反応の $k_{m,B}$ 、 $k_{m,F}$ はそれぞれ攪拌動力密度 ϵ の 0.60 乗、0.63 乗で整理でき、その結果は既往研究から考えられる範囲内であることが確認できた。

5.1.4. 第 4 章-溶鋼注入時の鋼の窒素吸収挙動解析

高周波誘導炉から捨て型もしくは取鍋に溶鋼を出鋼する際に、受鋼容器内の溶鋼を連続採取する溶鋼実験を行い、出鋼時の吸窒挙動を明らかにした。水モデルおよび溶鋼実験、数値解析結果をもとに、出鋼時の吸窒挙動を解析可能な混合律速モデルを構築するとともに、物質移動係数 $k_{m,B}$ を攪拌動力密度 ϵ の関数として定式化し、出鋼時の窒素濃度推移を再現できることを確認した。また、注入中の吸窒過程の物質移動、反応抵抗を比較し、注入開始直後は反応抵抗および気側物質移動抵抗が支配的だが、その後は徐々に液側物質移動抵抗の割合が増大し、注入末期には 4 割から 7 割が液側物質移動抵抗になることを明らかにした。

本研究で構築した手法を用いて 100 ton 規模の転炉からの出鋼中の窒素濃度推移を試算した。この検討を通して、吸窒抑制には出鋼末期に脱酸剤を添加することが有効である一方、Al 脱酸鋼の出鋼前後の吸窒量を 0.0005 mass%以下に低減するには、滝壺部の窒素分圧を 0.19 atm まで低減することが必要なことを明らかにできた。

5.2. 本研究の工学的意義と課題

本研究では、従来、水模型および溶融金属を使った実験をもとに構築した実験式を使って推定していた気液界面積の算出手法に対して、VOF (Volume of Fluid) 法に基づく1流体モデルによる数値解析を使った直接的な気液界面積の算出を試みた。この手法は、底吹き、注入流による気泡巻き込みといった気液界面の生成プロセスに関わらず、気液界面積を求めることが可能であり、かつ、温度や溶鋼静圧の変化に伴う気泡の膨張や気泡の合体や分裂といった、従来手法では十分に考慮できていなかった現象も取り扱うことが可能になる。本研究では水模型実験において、注入流による気泡巻き込み時の気泡体積を測定し、数値解析結果が妥当であることを明らかにした。注入現象は上方からの液体の落下、および、巻き込まれた気泡の上昇が同時に生じる複雑な現象であり、注入現象において数値解析が有効であることを示すことができた点は、学術的にも意義がある。また、転炉からの出鋼、タンディッシュへの溶鋼注入現象への適用可能性を広げた点は、低窒素鋼溶製プロセスの開発促進に寄与するものとなる。

また、本研究では従来、気泡界面を介した吸室現象を解析する際、容量係数として吸室速度を見積もっていた課題に対して、液側物質移動係数と気泡表面積を独立して評価し、液側物質移動係数を攪拌動力密度の関数として定式化した。液側物質移動係数と気泡表面積を分けて評価することで、気泡界面での吸室現象のより深い理解、考察を可能にすることに加え、気液表面積、物質移動のどちらが吸室反応の支配的要素であるかを検討できる。加えて、本研究では液側、気側の物質移動、化学反応抵抗の混合律速モデルを使った解析から、溶鋼注入時の律速過程を定量的に明らかにした。これらの知見は、実生産プロセスの装置条件、合金添加量および添加タイミング、雰囲気制御の指針を与えるものであり、出鋼時の吸室および再酸化抑制に大きく寄与する。

本研究では、既往知見に基づいて実験および解析を進め、新たに、溶鋼注入時のガス吸収速度のモデル化、攪拌動力密度を使った吸室物質移動係数の定式化を行うとともに、溶鋼注入時の受鋼容器内の窒素濃度挙動を明らかにした。しかしながら、これらを検討するには十分に検討できておらず、以下に示すように今後の課題として残存している部分がある。数値解析を使った検討や、センサー技術といった分野は今後も発展が期待される分野であり、吸室反応を考慮した気液界面積の算出手法の適用、出鋼時の連続窒素濃度測定といった手法により、溶鋼注入時の吸室現象の詳細な解明が進むことが期待される。

残課題まとめ

No.	内容	関連する箇所
1	吸室時の、気泡、自由表面近傍の溶鋼流動と境膜厚みの定量的な評価	3.4.5 4.4.3
2	気-液反応、スラグ反応等の反応機構の違いが攪拌動力密度と物質移動係数の関係に及ぼす影響の明確化	3.4.5
3	注入流の傾斜が気泡巻き込み挙動に及ぼす影響の検討	4.3.2
4	溶鋼系での底吹き、注入流への巻き込等、気泡生成プロセスの違いが気泡表面積、物質移動係数に及ぼす影響の調査	4.4.5
5	溶鋼注入時の物質移動、化学反応抵抗の寄与割合の詳細検討	4.4.6

5.2. 低窒素鋼溶製に係る製鋼プロセスの将来展望

本研究により、出鋼中の吸窒挙動が明らかになったことに加え、実生産規模の転炉からの出鋼中の窒素濃度推移を推定することが可能になった。数値解析技術は近年急速に発展してきていることから、今後は現在よりも手軽に、かつ大規模な計算が可能になると考えられ、本研究のような検討は量的にも質的にも向上すると予想される。今後の数値解析技術の動向には常に注意を払うべきと考えられる。

大気雰囲気下で溶鋼を精錬する限り、溶鋼への吸窒は不可避である。精錬工程で最も吸窒量が大きい転炉からの出鋼時の注入挙動の理解を深めることは、学術的にも工業的にも大きな意義があると考えられる。本研究を通して、未だ明確にできていない部分は残っているものの、注入現象に係る液側、気側物質移動係数、化学反応速度定数、滝壺部の気液界面積、自由表面積、平衡値をそれぞれ独立して評価できるようになった。

この知見を使うことで、現状考えられる最も吸窒量を低減可能な未脱酸状態で出鋼する際の臨界値、もしくは AI 脱酸する際の臨界値も評価可能になった。しかしながら、出鋼初期に AI 脱酸する条件での吸窒量は要求水準に対して大きく、現状の生産性および製造コストを悪化させることなく、吸窒量を低減させることは難易度が高いことも明らかになった。製品側から製鋼プロセスを考えた場合、精錬プロセスにおける高纯净化、極低硫化、低窒素化の要求は今後さらに高まることが予想される。また、中国やインドといったアジア地域から安価な汎用材の供給が今後も増加してくることを考えると、日本の生産現場では高級鋼を発端とした製鋼プロセス全体の根本的な見直しが行われる可能性がある。現状、転炉から取鍋に出鋼する際、転炉を傾動させて直下の取鍋に溶鋼を注入しているが、出鋼中に取鍋保持高さを制御して、出鋼流直下で受鋼することができれば注入流の落下エネルギーを最小化できるため、吸窒量を低減できる可能性がある。現状、転炉下部に広い空間を設置しているのは、転炉精錬時のスロッピングへの対応、出鋼時の副原料添加、傾動時の転炉本体と取鍋の接触回避といった理由であるが、転炉吹錬中のスロッピング低減技術、ならびに設備の自動制御技術が進めば、転炉の傾動に合わせて取鍋位置を調整しながら出鋼流近傍に不活性ガスを供給できるようになる可能性がある。また、炉底出鋼が可能な製鋼炉を想定した場合、取鍋周囲を雰囲気調整した状態で出鋼できるようになるため、取鍋内の窒素分圧を効率的に低減できる可能性がある。

第 3 章で構築した溶鋼へのガス吹込みに係る解析手法は出鋼時の吸窒挙動に限られるものではなく、LF、KIP、V-KIP、CAS といった溶鋼へガスを吹込むプロセスに対して汎用的に適用可能である。従来 RH での脱窒反応は真空槽内で化学反応律速を仮定した解析が主流であったが、浸漬管から吹込むガスによる脱窒挙動も本研究で得た知見を基に検討可能である。さらに、一部の加窒鋼種で行われている窒素ガス吹込み時の吸窒挙動の解析にも展開可能であり、最適流量の選定はもちろん、真空槽での脱窒と組み合わせた操業条件の最適化に貢献できる。

また、第 4 章では転炉からの出鋼を想定した注入現象を取り扱ったが、本研究で得られた知見の多くは取鍋からタンディッシュへの溶鋼注入時の再酸化挙動解析に展開可能である。取鍋からタンディッシュへの溶鋼注入時には周囲のガスが巻き込まれ、湯落ち部には滝壺が生じる。この時、雰囲気中に空気が含まれていると溶鋼の再酸化源となるが、ここで生じている現象はガスの種類が窒素であるか空気であるかの違いに過ぎない。タンディッシュは取鍋とは異なり流通系であるため、

反応速度式の部分は押し出し流れ等を仮定した調整は必要であるが、基本となる液側、気側物質移動速度の見積もりには、本研究で明らかにした知見がそのまま適用できると考えられる。

以上のように、製鋼における注入現象をより深く理解することは、吸窒抑制技術に留まらず、高纯净溶製技術にも通じていることから、生産性向上、設備のコンパクト化、製品性能向上に向けた今後の精錬および凝固両方の分野における高級鋼製造プロセスの基盤になる。将来の競争力のある鋼材製造技術開発に向けて、本研究で得られた知見を広く活用していくとともに、本研究で新たに明らかにされた課題や本研究では解決できなかった課題を含め、今後も真摯に取り組んでいきたい。

5.3. 本研究に関する研究業績

1. 学会誌

No.	論文題目	発表雑誌	著者(○発表者)	関連する章節
1	注入流のガス吸収挙動に関する水モデル実験	<i>Tetsu-to-Hagané</i> 102 (2016), 607	○岡山敦 樋口善彦	第2章2節
2	注入流のガス吸収挙動に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響	<i>Tetsu-to-Hagané</i> 103 (2017), 508	○岡山敦 樋口善彦	第2章3節
3	Analysis of Plunging Pool Formation and Gas Absorption Phenomenon during Tapping	<i>ISIJ Int.</i> 58 (2018),677	○A. Okayama O. Nakamura Y. Higuchi	第2章4節
4	溶鋼へのガス吹込み時の物質移動係数と攪拌強度の関係	<i>Tetsu-to-Hagané</i> 105 (2019), 793	○岡山敦 樋口善彦	第3章

2. 講演大会等

No.	発表題目	発表先	著者	関連する章節
5	注入流のガス吸収挙動に関する水モデル実験	<i>CAMP-ISIJ</i> 28 (2015), 667	○岡山敦 樋口善彦	第2章2節
6	注入流のガス吸収挙動に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響	<i>CAMP-ISIJ</i> 29 (2016), 157	○岡山敦 樋口善彦	第2章3節
7	注入に伴う空気巻込みに関する水モデル実験	<i>CAMP-ISIJ</i> 30 (2017), 208	○岡山敦 中村修 樋口善彦	第2章4節
8	注入に伴う滝壺形成とガス吸収挙動解析	学振19委 No.12865 (平成29年5月)	○岡山敦 中村修 樋口善彦	第2章4節
9	溶鉄へのガス吹込み時の物質移動係数と攪拌強度の関係	<i>CAMP-ISIJ</i> 31 (2018), 190	○岡山敦 樋口善彦	第3章
10	Relation between mass transfer coefficient and stirring power during gas bubbling in molten iron	The 7th Australia-China-Japan Joint Symposium on Iron and Steelmaking Suzhou, Jiangsu, China, (2018)	○A. Okayama Y. Higuchi	第3章
11	溶鋼へのガス吹込み時の物質移動係数と攪拌強度の関係	学振19委 No.12948 (平成30年10月)	○岡山敦 樋口善彦	第3章
12	取鍋への溶鋼出鋼時の窒素吸収挙動	<i>CAMP-ISIJ</i> 22 (2019), 528	○岡山敦 樋口善彦	第4章

謝辞

本研究を纏めるにあたり、御懇切なる御指導と御教示を賜りました東京大学教授 森田一樹博士、同准教授 吉川健博士、同准教授 松浦宏行博士、産業技術短期大学 教授 樋口善彦博士、香川高等専門学校 准教授 嶋崎真一博士に厚く御礼申し上げます。

本研究は、日本製鉄株式会社において行ったものであり、研究の機会を与えられ御指導と御鞭撻を頂きました同社プロセス研究所長 笹井勝浩博士、村上英樹博士(現在、同社フェロー)、同社プロセス研究所製鋼研究部長 加藤徹博士、同所 内藤憲一郎博士、小川雄司博士(現在、鉄鋼環境基金)、山崎強博士(現在、広畑技術研究部)に深く感謝いたします。

本研究を推進するにあたり、多大な御協力を頂きました同社プロセス研究所 西隆之博士(現在、日鉄テクノロジー株式会社)、宮田政樹氏(現在、広畑技術研究部)、沼田光裕博士(現在、名古屋技術研究部)、田村鉄平博士、井本健夫博士、笠原秀平氏(現在、八幡技術研究部)、久志本惇史氏(現在、君津技術研究部)、同社先端技術研究所 中村修氏(御退社)、ならびに、実験に御助力頂いた、同社技術開発本部波崎研究支援室 上田安良氏(御退社)、清水清治氏(御退社)、三栗茂氏(御退社)、大川浩二氏、谷本利貴氏、加瀬賢人氏、箕輪洋介氏、八馬晴海氏、常陸勇輝氏、ほか関係諸兄に心から感謝致します。