

論 文

スラグ成分の蒸発について* - ✓

(溶鉱炉の棚に関する研究—IV) 97

児玉惟孝**・重見彰利***・斧 勝也**

堀尾竹弘***・高橋良輔***

On Vaporization of Some Slag Components.

(Studies of hanging of a blast furnace—IV)

Koretaka KODAMA, Akitoshi SHIGEMI, Katsuya ONO,

Takehiro HORIO and Ryosuke TAKAHASHI

Synopsis:

In the reports "Studies of hanging of a blast furnace-I, II", we presented the results of investigation on the hanging in the shaft of blast furnace. In this report, we studied the hanging in the lower part of the blast furnace where the temperature was high. In the test of the experimental blast furnace, a hanging occurred frequently when the temperature of combustion zone rose above 1750°C. In order to explore this phenomenon, we carried out experiments on the vaporization of components of some blast furnace slag.

The results obtained are as follows:

- (1) Vaporized materials were mainly composed of MgO, followed by SiO₂ and MnO, CaO and Al₂O₃ being negligible.
- (2) The quantity of each of the vaporizing components was related to its content in the slag.
- (3) Vaporization of MgO, SiO₂ was intensified with a rise of slag temperature.
- (4) Oxidized components of slag were reduced. The reduction was accompanied with boiling action, producing a carbide.
- (5) Vaporized materials seem to include lower oxides and reduced metals, in addition to the vaporizing oxidized components of slag.

(Received 6 Jul. 1964)

1. 緒 言

棚が溶鉱炉操業を阻害していることは良く知られているが、棚の原因は色々数多く存在し、なかなか適確に実態を捕えがたい。そのため、その原因に関する研究はきわめて少ない。われわれは先に溶鉱炉のシャフト部で発生する棚の一つの原因にカーボン・デポジション反応に基因する炭素析出、鉱石破碎およびそれによる装入物層の通気性の阻害にあることを認めたり¹⁾。また、化学工学的に棚吊りと関係づけられる flooding 現象についても検討し報告した²⁾。近時、ソ連では、炉下部の高温部で SiO₂ が SiO に還元され SiO が蒸発して上部に沈積し、棚の原因になるといつている³⁾。当所では高炉スラグの粘性実験でスラグを高温に加熱溶融した際、そのスラグ

成分がかなり変化すること、およびスラグ浴面より白色物質が発生することを認めた。かかる現象が棚に関係があるのではないかと考え、この現象を追求した。

2. 試験高炉による実験

まず試験高炉 (内容積 0.56 m³) を使用し、これにコークスのみを装入して操業し、羽口前の温度および炉内ガス流量と棚との関係をいろいろ調査して Fig. 1 に示す結果を得た。図にみるように羽口温度が 1750°C 以上になると棚をかけ易く、1700°C 以下では棚を生じな

* 昭和39年4月本会講演大会にて発表
昭和39年7月6日受付

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所 工博
*** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所

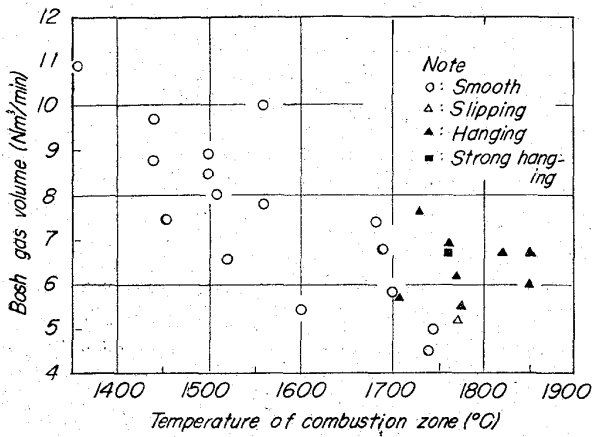


Fig. 1. Relation between temperature of combustion zone, bosh gas volume and hanging.

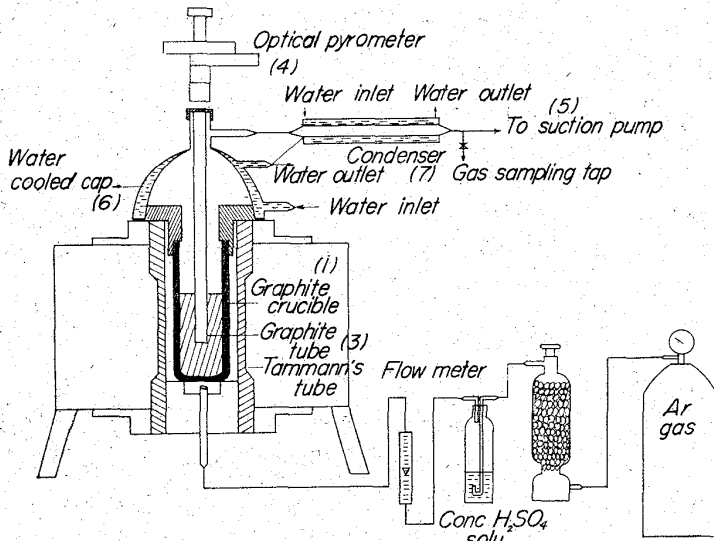


Fig. 2. Apparatus.

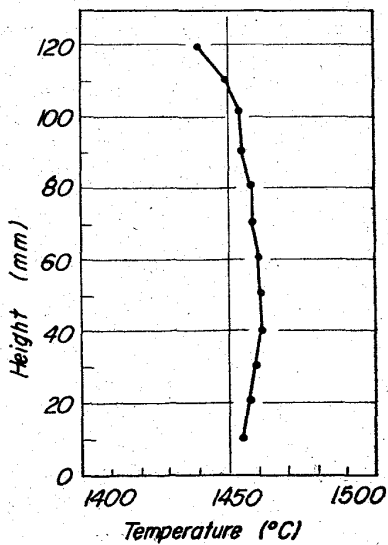


Fig. 3. Temperature distribution in crucible.

つた。この結果からある種の棚は温度と関係があると考えられる。この場合、なぜ温度が高いと棚をかけ易いかという点は全く不明であるが、前述のソ連の文献にみると、SiO₂の蒸発という説も若干考慮する必要があると考えられる。

それでスラグを高温加熱溶融した場合のスラグ成分の蒸発を調べてみた。

3. スラグの高温溶融実験

3.1 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。加熱炉は 35kVA タンマン炉を使用し、試料を最高 2000°C まで上昇せしめた。ルツボは内径 45mm φ、深さ 300mm の黒鉛製を使用し、その中に各種成分のスラグを入れて溶解した。スラグ量約 500g としたが、このときのスラグ浴の深さは 100mm である。

試料温度は上部より黒鉛管を試料浴面下 50mm の面まで浸漬し、黒鉛管内部先端の赤熱度を光高温計で測定した。またルツボの周囲には乾燥、洗滌したアルゴンガスを通した。ルツボ上部に水冷捕集器を設け、蒸発物質をその捕集器に凝固、附着せしめた。なお、保定時間は 30min とした。

3.2 実験結果

3.2.1 温度分布

まず試料浴の温度分布を熱電対で測定した。所定温度 1470°C のときの結果を Fig. 3 に示す。試料浴の中心部はほぼ所定温度で浴の表面および底面では 1460°C で約 10°C の温度降下が認められた。

3.2.2 ブランクテスト

次にブランクテストとして空ルツボを 1800°C に加熱し蒸発物質を採取し、分析した。使用した黒鉛ルツボは日本カーボン KK 製 SEG-R である。Table 1 にブランクテストの結果を示す。蒸発物質の採取量は約 10mg で量的には少ない。

3.2.3 蒸発成分

ついでルツボ中に高炉スラグと成分がほぼ等しい合成スラグを装入し、1800°C に加熱し、蒸発物質を採取分析した。その結果を Table 2 に示した。この表から明らかなように総採取量は 41.6mg で採取量はブランクテ

Table 1. Results of blank test. (unit : mg)

No.	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Total
1	0.7	tr	0.6	7.6	0.7	9.6

Table 2. Quantities of vaporized components.

No.	Chemical composition of slag (%)						Vaporized material (mg)				
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Total
2	35.6	42.0	15.3	4.3	0.83	1.18	6.1	tr	39	31.6	41.6

Table 3. Effect of slag composition on vaporization.

No.	Item B	Chemical composition of slag (%)						Quantity of vaporized component(mg)				
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Total
2	Before	35.6	42.0	15.3	4.3	0.83	1.18	6.1	tr	3.9	31.6	41.6
	After	35.1	43.3	16.5	3.8	0.60	1.23					
3	Before	38.1	40.2	14.5	4.2	0.95	1.06	18.4	tr	1.3	—	—
	After	35.4	42.1	16.6	3.8	0.60	1.19					
4	Before	32.8	39.1	14.0	12.0	0.89	1.19	3.8	tr	1.8	32.2	37.8
	After	32.1	41.8	14.7	11.2	0.52	1.30					
5	Before	31.6	37.6	14.2	15.4	0.71	1.19	0.2	tr	0.9	60.0	61.1
	After	31.8	38.2	14.8	15.1	0.52	1.20					

B: Before or after test

ストよりかなり多く、明らかにスラグから蒸発したものであることがわかる。また蒸発物質中 MgO が 76% 占めることがわかった。その他、SiO₂、Al₂O₃ の発生も認められた。一方 CaO はほとんどその発生が認められなかった。このことはスラグ中の MgO、SiO₂、Al₂O₃ が黒鉛ルツボ中で 1800°C 以上の高温にさらされると、不安定な状態になることを明らかに示している。

なお、本報中たびたび蒸発という言葉を使用しているが、ここでいう蒸発とは単にスラグから、その成分が、そのまま気化するというだけでなく、炭素あるいは CO により還元されて、Mg、Si などの単体となり、それが気化してルツボ上方で再酸化されて凝固付着したものも含んでいることを断わっておきたい。

このように高温でスラグより蒸発する物質が確認されたので、さらにスラグ成分、温度の影響を調査した。

3.2.4 スラグ成分の影響

1800°C においてスラグ成分が変わると蒸発量がいかに変わるかを調査した。その結果を Table 3 に示す。

この結果から明らかなように CaO はほとんど蒸発しない。また MgO の蒸発量が最も多く、次いで SiO₂、Al₂O₃ であつた。Fig. 4, 5, 6, 7 にスラグ中の SiO₂、CaO/SiO₂、Al₂O₃、MgO 含有量とそれぞれの蒸発量との関係を示す。

この結果から各成分の蒸発量の差はあるがいずれもスラグ中の含有量が増加すれば蒸発量も増加し、またスラグ中の CaO/SiO₂ が上昇すると、蒸発量は減少するこ

とが認められる。高炉スラグには MgO は一般に 5% 程度含有されているが、本実験よりかなり蒸発することが確認されボッシュ部の棚吊の原因と関係があるのではないかと推察される。

3.2.5 スラグ温度の影響

次にスラグ温度を 1800°C から 1980°C まで上昇させて、スラグ温度が各成分の蒸発量におよぼす影響を調査した。

1950°C 以上の高温での実験では、1800°C のときに比べ実験の状態がかなり異なつていた。すなわち①蒸発物質は捕集器の他に測温用黒鉛管および黒鉛ルツボ内壁に

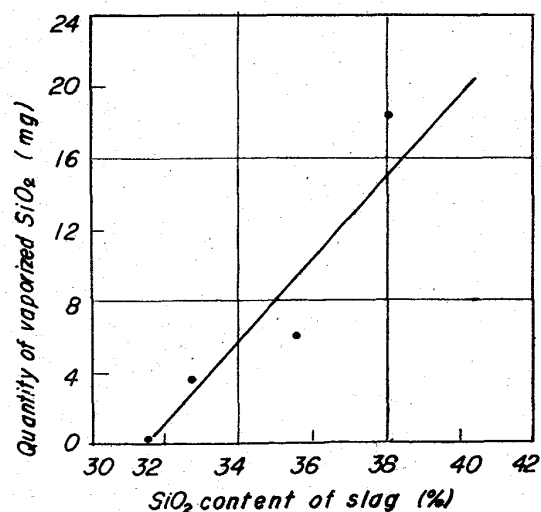


Fig. 4. Relation between quantity of vaporized SiO₂ and its content in slag.

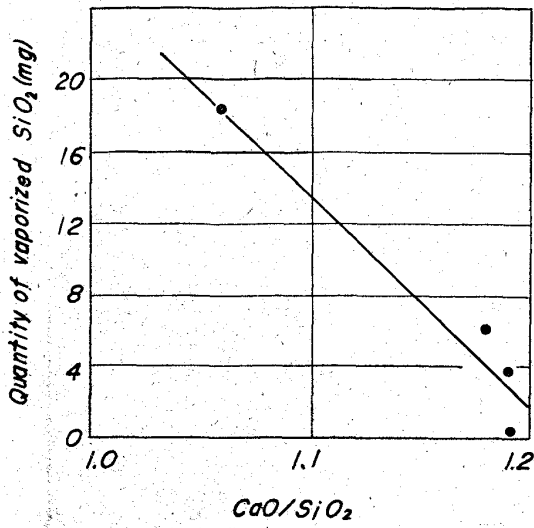


Fig. 5. Relation between quantities of vaporized SiO₂ and CaO/SiO₂.

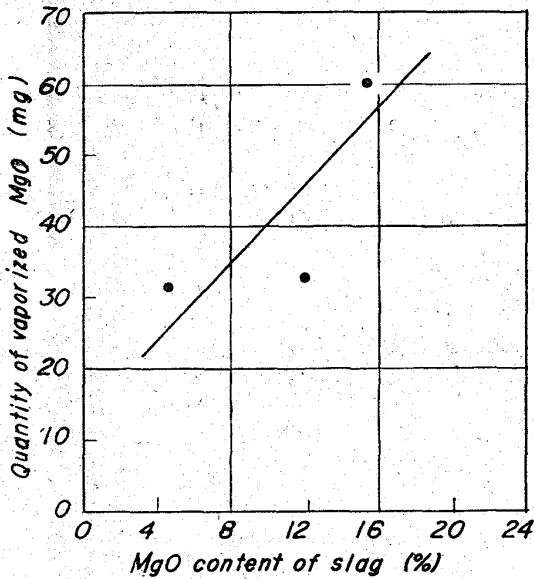


Fig. 6. Relation between quantity of vaporized MgO and its content in slag.

も多量に付着する。②測温管が振動する。③捕集器に炭素の付着が認められる。④試料に炭化物の生成が認められる。したがって 1800°C の場合と 1900°C 以上の場合ではその付着状態が異なるので厳密には両者を比較できないが、捕集器についての蒸発量を比較すると Fig. 8 のごとくである。この結果から温度の上昇により Al₂O₃ を除けば各成分の蒸発量が増加するのが認められる。特に MgO、SiO₂ の増加が著しい。

次に 1950°C 以上の蒸発成分の分析結果を Table 4 に示す。

Table 4 右欄に採取量を示したが、スラグ成分が異なること、および捕集器の外に測温管やルツボ、内壁にも

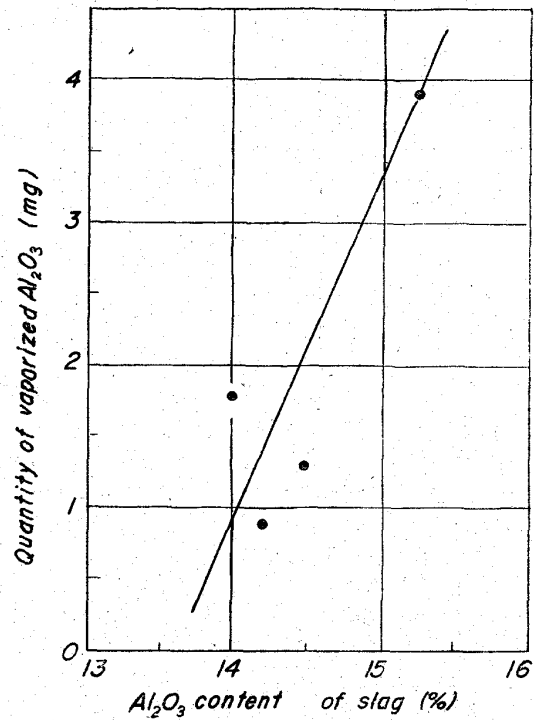
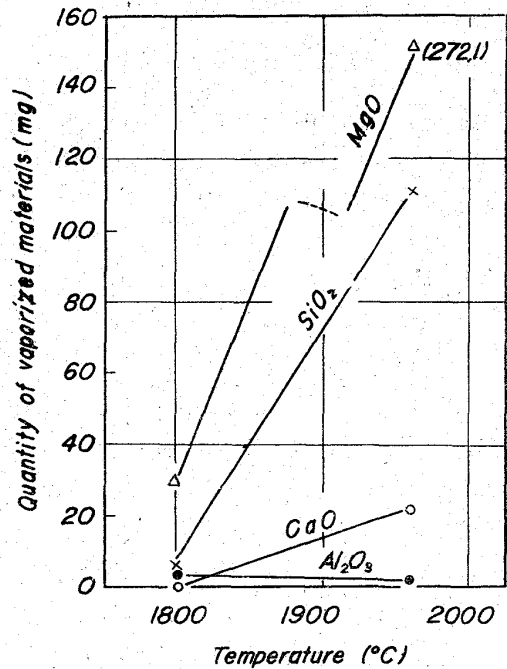


Fig. 7. Relation between quantity of vaporized Al₂O₃ and its content in slag.



Chemical composition of sample

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
1800°C	35.6	42.0	15.3	4.3	0.83
1900°C	35.1	43.3	16.6	3.8	0.60

Fig. 8. Effect of temperature on quantity of vaporized materials.

Table 4. Experimental results at high temperature.

No.	T	Item	Chemical composition of slag (%)					
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO/SiO ₂
6	1960	Before	35.08	43.32	16.56	3.77	0.60	1.23
		After	27.40	50.57	18.55	2.28	0.18	1.85
7	1950	Before	33.20	46.48	16.00	3.31	0.60	1.40
		After	25.40	49.62	14.56	1.61	0.23	1.95
8	1980	Before	32.08	41.84	14.66	11.22	0.52	1.30
		After (Upper part)	28.60	51.04	16.87	0.06	0.18	1.79
		After (Lower part)	28.68	44.38	17.46	5.65	0.53	1.55

T: Temperature (°C), B: Before or after test

No.	Chemical composition of vaporized material (%)						Quantity of vaporized material (g)
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	C	
6	20.56	4.20	0.18	50.25	15.86	4.40	0.5415
7	19.20	2.10	1.09	50.61	8.73	6.09	0.5003
8	23.60	0.82	0.72	61.21	2.39	7.51	2.401

かなりの蒸発物が付着していることなどのため、蒸発総量を示していないのであくまで絶対的な参考程度の値であるが、温度の上昇によりかなり急速に蒸発量が増すことが推定される。また No. 8 はスラグ中の MgO が高いため、蒸発物質中の MgO は No. 6, No. 7 に比べ高くなっている。

このため、残留スラグ中の MgO は極端に低下している。その他、蒸発物質中の SiO₂ は 19~24%, CaO は 1~4%, Al₂O₃ は 0.2~1% である。また MnO は各実験で 2~16% までばらついているが、その原因は不明である。

また実験後の上部と下部とはかなり異なっており、No. 8 試料については上部と下部の二層にわけて分析したが、SiO₂, MgO, MnO は下層よりも上層の方が低いことがわかった。これは捕集器の付着成分と関係があるようである。また捕集器に付着した蒸発物中に炭素が検出されたが、これは MgO などのスラグ中の酸化物が炭素により還元され、ルツボ上部で逆反応を起し、炭素が析出したものと思われる。

後述するように 1900°C 以上では MgO, SiO₂, MnO は炭素と反応する可能性があり、しかも SiO₂, MnO は炭素との反応開始温度がかなり低く、1900°C 以上の高温では反応速度が大となり、炭素の還元が進行するものと思われる。これらの実験で Boiling action が認められたのもこのためであろう。そして測温管が若干振動するのが確かめられた。またルツボの内壁あるいは測温管に付着したスラグは蒸発したもの他、この Boiling

Table 5. Chemical compositions of deposited materials at crucible wall and graphite tube.

No.	Deposited at	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
6	Graphite tube	26.04	45.08	14.56	6.24	2.13
	Crucible wall	15.04	55.24	3.80	14.71	5.49
7	Graphite tube	6.40	52.00	1.23	27.90	7.37
	Crucible wall	25.96	49.64	13.20	2.34	7.97
8	Graphite tube	18.36	14.05	2.28	55.80	2.95
	Crucible wall	27.90	23.00	5.78	41.20	1.04

action によりスラグ浴から飛散したものもあると思われる。Table 5 は No. 6~No. 8 の実験におけるルツボ内壁および測温管に付着している物質を分析した結果である。この結果によればスラグ浴の成分と幾分異なるが CaO が多いことからスラグが飛散したものと推定される。またこれらの実験ではスラグ中に炭化物の生成が認められた。すなわち No. 8 のスラグ中に CaC₂ が 12.82% 検出された。

これらの実験の解析により、前述の実験中確かめられた諸現象を理解することが出来る。

以上の結果より実際の溶鋳炉羽口前の高温部附近ではスラグ中の酸化物は不安定な状態にあると推測される。一方、中山製鋼が羽口温度と炉芯スラグについて調査し報告している⁹⁾。試験方法は送風羽口より金棒を導入して炉芯を測定したときに金棒に付着したスラグを分析する。

次にこのときの羽口前温度を光高温計で測定し、この羽口前温度と炉芯スラグの成分の変動を検討している。羽口前温度範囲は約 1770~1850°C である。ただし温度は補正していない。

Fig. 9 (a)~(f)に羽口温度とスラグ成分の関係を示す。図(a)の SiO₂ と羽口温度は関係ないようである。CaO/SiO₂ と羽口温度は正の関係が認められる。

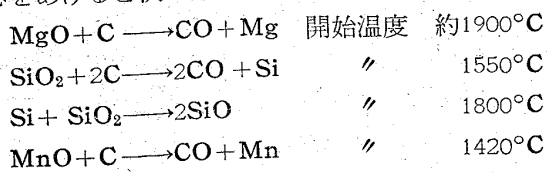
図(b)(e)に示した MgO, MnO と羽口温度との関係はともに負の関係にあることがわかる。図(c)に示した Al₂O₃ と羽口温度との間には相関関係はない。また図(f)の MgO と SiO₂ との間には正の関係にある。測定時における炉内状況あるいは測定条件により試料成分と羽口温度の関係はかなりのバラツキが認められるが、以上の検討結果をまとめると、羽口温度が上昇すれば羽口前のスラグ中MgO, MnO は減少し、CaO/SiO₂ は上昇する傾向にある。このことは MgO, MnO および SiO₂ の蒸発量が多くなったためと考えられ、当実験結果と良く一致している。

4. 考 察

以上の実験により 1800°C 以上の高温におけるスラグの挙動を調査した結果、非常に興味ある現象を認めた。この原因は、スラグを構成している各成分の化学的あるいは物理的な性質に基づくものと思われる。Fig. 10 にスラグを構成している各成分酸化物の標準自由生成エネルギーと温度の関係を示した。Table 6 にはそれらの成分の蒸気圧を示し、Fig. 11 にはそれをわかりやすくするために図にまとめた。

当実験の温度範囲は 1800~2000°C であり、この温度においてはスラグ成分は黒鉛と反応する可能性がある。

Fig. 10 を参考にスラグ浴内で進行すると考えられる反応をあげると次の通りである。



このように本実験の範囲で、MgO, SiO₂, MnOは還元され、単体および CO ガスが生成される。

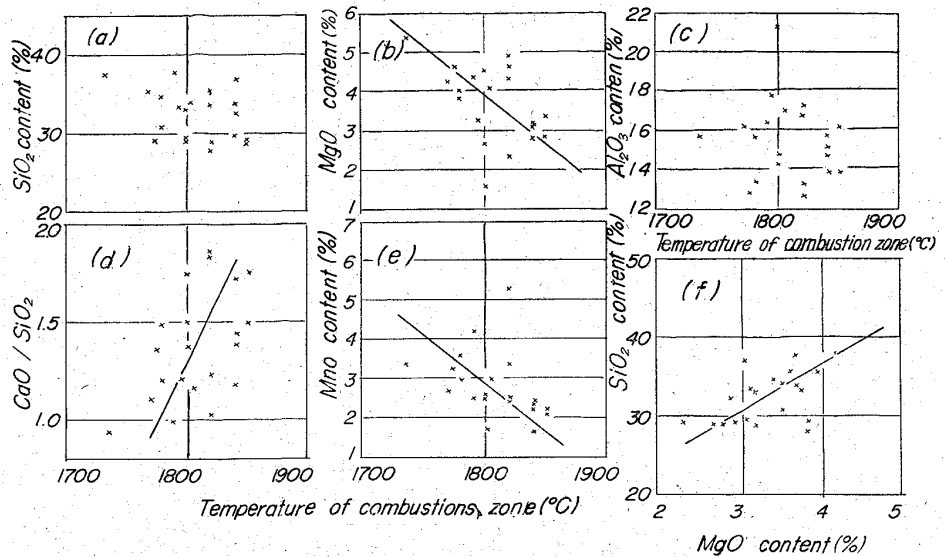


Fig. 9. Relation between temperature of combustion zone and content of slag components.

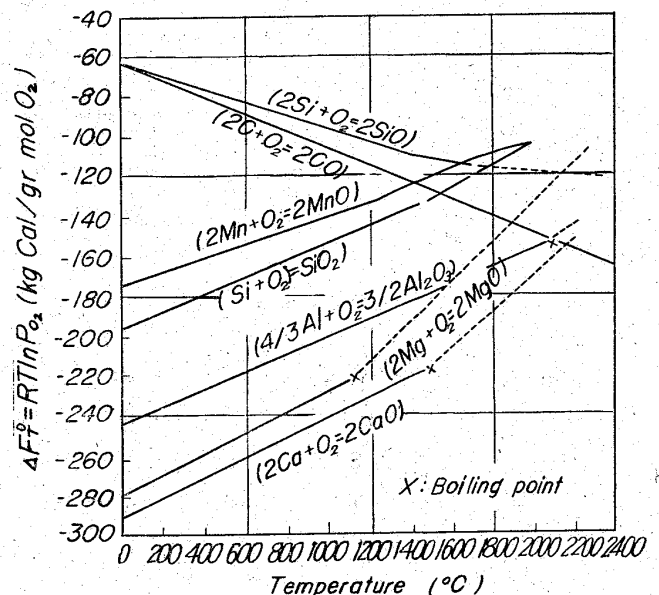


Fig. 10. Relation between standard formation free energy of oxide and temperature.

Table 6. Vapor pressure of slag component⁸⁾.

Component	Vapor pressure (mmHg)			
	10	60	400	760
Temperature (°C)				
MgO	—	—	—	3600
Mg	743	868	1034	1107
SiO ₂	1732	1911	1969	2053
Si	1881	2036	2220	2287
Al ₂ O ₃	2385	2599	2874	2977
Al	1487	1684	1974	2056
MnO	—	—	—	—
Mn	1505	1720	2029	2151
CaO	—	—	—	2850
Ca	983	1153	1388	—

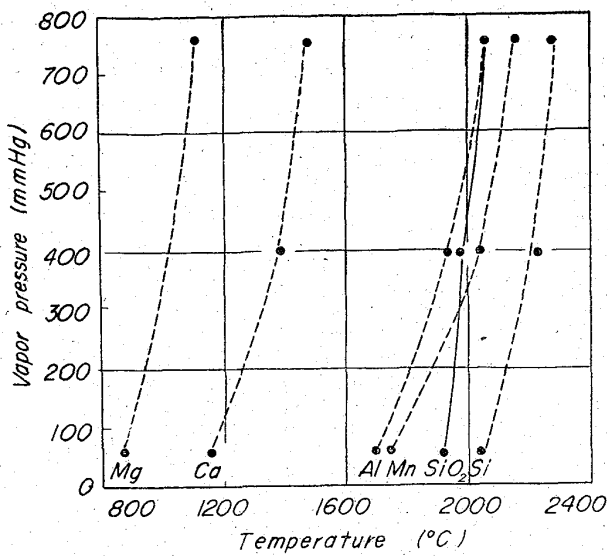


Fig. 11. Relation between vapor pressure and temperature.

したがって CO ガスによる Boiling action が生ずる。また同時に酸化物が還元されて生成した単体は Table 6 に示した蒸気圧に基づき、蒸発するものと思われる。この表で一定圧力における温度が低いほど、蒸気圧は高く蒸発しやすい。

Fig. 11 から明らかなように一般に酸化物の蒸気圧は低いため、2000°C 以下の温度ではほとんど蒸発しないと考えられる。一方単体は蒸気圧が高く、特に Mg は蒸発しやすい。そのため、本実験の結果からも明らかなように MgO はスラグ中の含量が 5% 前後で比較的低いにもかかわらず他の成分に比較して蒸発量が著しく多いものと考えられる。また SiO₂ は Table 6 および Fig. 11 から SiO₂ として、この温度で蒸発する可能性もあるが

その他上記の考察からも SiO に還元されて蒸発する可能性も十分考えられる。その他、Al₂O₃、CaO は本実験の温度で還元されることは考えられず、また酸化物の蒸気圧も低いため、多量に蒸発することは考えられない。

また MnO はほぼ MgO と同様な経過をたどるものと考えられるがスラグ中含量は 1% 以下で蒸発量が少ない。

以上の結果を裏づけるため次のような実験を行なった。まず、乾燥、洗浄したアルゴンガスでタンマン炉内を置換し、アルゴンガスの導入を中断して前実験と同一条件で試料を加熱融解した。そのとき発生するガスを流量計で測定したが、その結果を Fig. 12 に示す。温度の上昇とともに発生ガス量も増加しており、約 1850~1900°C で 200~250cc/min のガスが発生している。同図に所定温度に達した後にその温度をそのまま 30min 間保定して発生ガス量と時間の関係も示した。この図から明らかなように保定開始直後のガス量は約 250cc/min を示し、30 min 後 400 cc/min とかなり急増している。このことはこの発生するガスは気体の膨張によることもさることながら、炉内より発生するガスが多量に存在することを表わしているものと思われる。

この発生ガス成分をガスクロで逐次分析した結果を併記したが、比較的低温度では炉内はアルゴンガスで十分に置換されておらず、60% の N₂ が認められた。しかし温度が高温になるにしたがい N₂、O₂ は減少しそれに反して CO が急増し、温度が 1850~1900°C で約 80% となり発生ガスの主成分はほとんど CO ガスとなることがわかった。

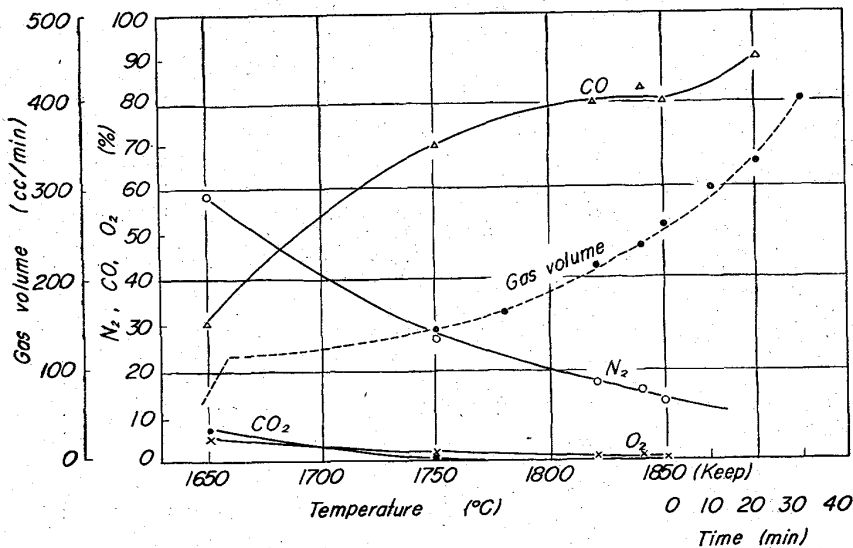


Fig. 12. Relation between gas volume, composition and temperature.

このような現象は前に推定したごとく、黒鉛ルツボ内でスラグを高温に加熱すると炭素の還元が進行していることを明らかに示すものと考えて良い。

また還元されて蒸発したものはルツボ上部で再酸化されて、酸化物として捕集されるものと思われる。

溶鉱炉のボッシュ部で生ずる棚吊の原因として、これまでソ連で SiO の蒸発を推定して報告した文献があるが、本研究ではそれを実験的に確かめ、さらに、それよりも重要な原因として、MgO の還元蒸発が考えられることを明らかにした。

5. 結 言

溶鉄炉の棚の1つの原因を検討し、次の結論を得た。

(1) 試験高炉にコークスのみを充填して操業し、羽口温度とガス流量と棚との関係を調べ、羽口前温度が1750°C以上になると棚を起しやすいことを認めた。

(2) ソ連の文献で高温部でSiO₂が蒸発し、棚の原因となると述べているが、当研究でも1800°C以上の高温でスラグよりの蒸発物質の発生を認めた。

(3) 蒸発物質成分はMgOが最も多く、次いでSiO₂、MnOであった。その他Al₂O₃、CaOは非常に少ない。

(4) 蒸発物質中の各成分はスラグ中の各成分含量と関係があつた。

(5) 温度の上昇とともに特にMgO、SiO₂の蒸発量の増加が著しい。

(6) 炉内をあらかじめアルゴンガスで置換し、発生ガス量の変化を調べた結果、かなり多量のガスが炉内より発生することを確認した。

(7) (6)の実験で発生ガス成分を分析した結果、

1850~1900°CでCOが約80%を占めることがわかつた。

(8) 1900°C以上の温度ではスラグを構成する諸酸化物の還元が確認され、Boiling actionを生じ、また炭化物の生成が確認された。

(9) スラグ成分の蒸発にはスラグを構成する諸酸化物の蒸発の他、それらの諸酸化物の還元により生成した低級酸化物あるいは金属の蒸発が考えられる。

文 献

- 1) 児玉, 重見, 緒方, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 10~16
- 2) 児玉, 重見, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, 49 (1963) 7, p. 976~982
- 3) 児玉, 重見, 斧, 緒方, 彼島: 鉄と鋼, 49 (1963) 6, p. 883~888
- 4) M. A. SHAPOVALOV: Stal, 1959(5) p. 393~396
- 5) 中山製鋼: 学振54委, 第32回 (1954-4)-293
- 6) 沢村: 理論鉄冶金学, p. 179
- 7) Colin J. SMYTHELLS: Metals Reference Book, I (1955), p. 592
- 8) 化学便覧

多元素共存溶鉄中の酸素の活量について*

(溶鋼中の酸素の活量について—II)

的 場 幸 雄**・桑 名 武***

Activity of Oxygen in Liquid Iron Alloys Containing
Several Kinds of Elements Simultaneously.

(Activity of oxygen in liquid steel—II)

Sachio MATOBA and Takeshi KUWANA

Synopsis:

The equilibrium of oxygen in liquid iron alloys containing nickel, cobalt, tungsten and molybdenum simultaneously with H₂-H₂O mixtures has been studied at 1600°C.

Effects of alloying elements on the activity coefficient of oxygen in liquid iron alloys have been measured, and the obtained values of parameters compared with the calculated ones based on the equations introduced by C. Wagner.

As the concentrations of alloying elements increase in liquid iron, the equation comes to be unfit for our results.

The empirical formula was given for the Fe-Ni-Co-W-Mo-O system as follows:

$$\log f_{O(\text{corr})}^{(\text{Ni, Co, W, Mo})} = \log f_O^{(\text{Ni})} + \log f_O^{(\text{Co})} + \log f_O^{(\text{W})} + \log f_O^{(\text{Mo})} \\ + 0.000116[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Co}] - 0.000163[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{W}] \\ - 0.000082[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Mo}] - 0.000055[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{W}] \\ - 0.000003[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{Mo}] - 0.000266[\% \text{W}] \cdot [\% \text{Mo}] \quad (\text{Received 15 June 1964})$$

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表 昭和39年6月15日受付

** 富士製鉄株式会社中央研究所 工博 *** 東北大学工学部 工博