

討1

高炉内におけるSiO₂ガスを媒介としたSi移行について

川崎製鉄技研 ○ 榎谷 暢 男

東北大学 選 研 徳 田 昌 則 大 谷 正 康

1 緒 言

高炉から排出される溶鉄中のSi濃度は高炉の熱的状态を反映するという高炉操業経験を背景に、従来スラグ-メタル反応を主体として炉内におけるSi移行の機構が検討されてきた。しかし、以下に述べるようにスラグ-メタル反応のみによつて炉内でのSi移行のすべてを説明することはできない。本報告では現行高炉の操業データあるいは試験高炉の調査結果などをもとに、スラグ-メタル反応以外の経路によるSi移行の可能性を論じ、さらに、熱力学的計算および速度論的実験結果によつてSi移行に対するSiO₂ガスの寄与の重要性を提案した。

2 スラグ-メタル反応以外のSi移行経路を考える根拠

まず、炉床湯だまりにおいて静止状態のスラグ-メタル間反応によつて溶鉄へSiが移行すると仮定する。たとえば1600°Cにおいて、従来の研究によつて求められているSi移行フラックスの最大値は 5×10^{-5} (gr-mole/cm²·sec)である。この数値により溶鉄が炉床湯だまりに滞在する間に移行するSi量を計算すると約0.02%Siである。しかし、図1に示すように現行高炉より排出される溶鉄中のSi濃度は0.5~0.8%であり、この数値は上記反応速度では説明できない。

また、炉床湯だまりに到達したスラグ中には一般に0.3%程度のFeOが含まれている。ここで、Si移行がスラグ-メタル反応で行なわれているとし、この反応系の酸素分圧がFe(l)-FeO(l)で規制されていると仮定すると、酸素分圧は1500°Cで 10^{-14} atmである。この酸素分圧下での溶鉄中平衡Si濃度は図1に示すとおりである。高炉スラグ中SiO₂の活量を0.05~0.10と考えれば、現行高炉での溶鉄中Si濃度は明らかに平衡値以上の値である。

さらに、試験高炉の調査結果は最も興味深い⁽¹⁾ 図2にその一例を示すが、⁽¹⁾ 図から明らかなように溶鉄中Siは炉床湯だまりに到達する以前にすでにかなりの濃度に達している。すなわち、溶鉄中Siは炉内ポッシュ部の上、中段から顕著に増加し始め、羽口水準で最高値に達し、以後減少し湯だまりでの最終値に到達している。この現象はスラグ-メタル反応以外に速かなSi移行反応が存在することを示唆している。同図に示されているMnの変化もきわめて示唆的である。つまり、Mnの酸化物が溶鉄中のMnに還元される反応はSiの還元反応に一段遅れていることである。溶鉄中のMnが羽口水準付近で湯だまりでの最終値よりも低値であることは別の報告にもみられる⁽²⁾。以上の事実はつぎのような意味をもっている。すなわち、もし炉内においてSiおよびMnともスラグ-メタル反応によつて溶鉄中に還元されるとすれば、MnOの還元速度はSiO₂のそれよりも非常に速かであるから、溶鉄中での濃度増加に関してはMnがSiに先行するはずである。しかし、現象はこの予想に反している。したがつて、Siはスラグ-メタル反応以外の速かな反応経路、たとえば気-液反応によつて溶鉄中に還元され、Mnはスラグ中のMn酸化物が溶鉄中のCやSiによつて還元される液-液反応によつて溶鉄中に移行すると考えられる。

以上の諸点から、溶鉄中へのSi移行にはSiO₂ガスが媒介となる気-液反応が重要な寄与をするものと考え、以

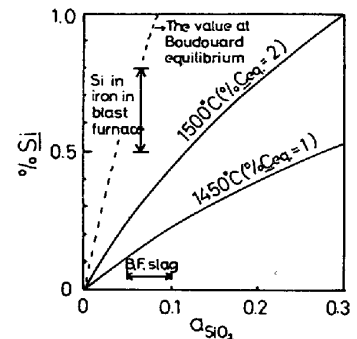


図1 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃系スラグと平衡する溶鉄中Si濃度 (P_{O2}=10⁻¹⁴atm)

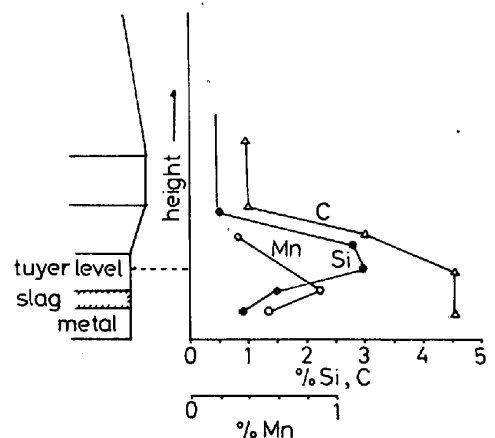


図2 試験高炉における溶鉄中Si, CおよびMnの変化⁽¹⁾

下に熱力学および速度論的検討を加えた。

3 熱力学の考察

図3にSi-O-C系に関する $\log P_{O_2} - T$ ダイアグラムを示す。これは概念図であるが、図の左の部分に斜線で示した領域はSiOガスが $10^{-3} \sim 10^{-2}$ atm程度に分圧で存在可能な領域である。右方への2本の矢印はSiOガスが移動する方向を示す。Iの領域に達したSiOガスはSiO₂に酸化され、IIの領域に達したSiOガスは溶鉄と接触し、炭素により還元されSiとなることを意味する。

SiOガス発生に関してはガス相、スラグ相、コークス相を考ればよいから、独立変数としては、たとえば、温度、全圧 P_T 、SiO₂の活量、窒素分圧 P_{N_2} の4個を選択することができる。この4要因のSiO分圧に対する影響を示したのが図4である。この図からSiO分圧に大きな影響を与えるのは温度、SiO₂の活量であり、炉内の高温領域では高濃度のSiOガスが存在可能であることがわかる。

また他の条件が一定であれば全圧が高いほどSiO分圧は低いから、温度などの条件が同一でも炉容積が大きくなるにしたがつて、炉内で発生するSiO分圧は平衡論的には低下するはずである。また、酸素富化もSiO発生を抑制する。

SiOからSiが溶鉄中に還元される場合の高炉操業条件の影響は図5および6に示した。Siの活量と $P_T - P_{N_2}$ の関係は図5に示す。 $P_T - P_{N_2}$ は P_{CO} に等しく、この値の増大は P_T の増大あるいは酸素富化に相当する。一定温度における溶鉄中Si濃度は $P_T - P_{N_2}$ の増加に伴わない低下する。図5によれば溶鉄が炭素で飽和され、またSiO分圧が $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ atm程度であるならば、1300°Cの低温でさえ平衡論的には溶鉄中Si濃度は10%にもなることがわかる。

Siの活量とCの活量との関係は図6に示す。図から明らかなように溶鉄中Si濃度はCの活量に大きく左右される。

つまり、溶鉄中にSiが還元されるためには溶鉄中のCの活量が高くなければならない。このことは溶鉄中Cの活量がラウールの法則より負の方向に偏倚しているからCの濃度は高くなければならないことを意味する。高炉内での溶鉄への吸炭は1400°Cを越えれば急速に進行するから、SiOが存在する領域に達した溶鉄中のCは高濃度になつており、SiOの還元は十分可能である。さらに図3から $a_C = 10^{-1}$ (これは1600°Cでは $\bar{C} = 2\%$ に相当する)、1400°Cでも溶鉄中Siは1%になり得ることがわかる。

4 SiOガスから溶鉄へのSi移行速度

3における熱力学の考察から炉内の高温低酸素分圧領域ではSiOガスの発生が可能であり、さらに、このSiOガスを媒介とした溶鉄へのSi移行が可能であることが明らかとなった。したがって、さらにSiOを媒介とした溶鉄へのSi移行速度の検討が必要である。高炉内において高温領域に達した溶鉄に含まれる炭素の濃度は飽和に近いと考えられるから、ここでは炭素飽和溶鉄とSiOガスの反応の実験例をあげる⁽³⁾ 実験はグラファイト・ルッポ中で加熱溶融した炭素飽和鉄表面に、

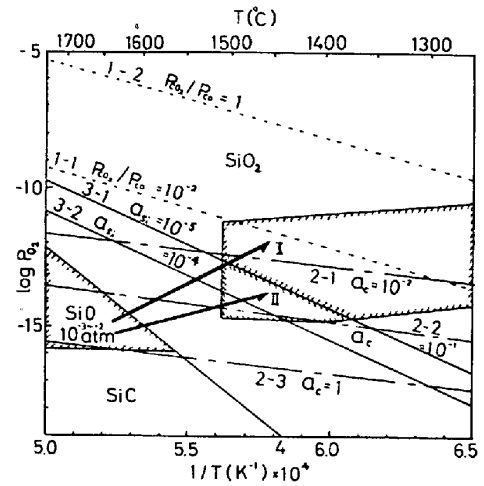
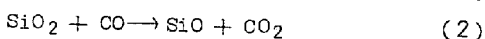
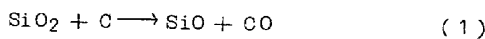


図3 Si-O-C系に対する $\log P_{O_2} - T$ ダイアグラム

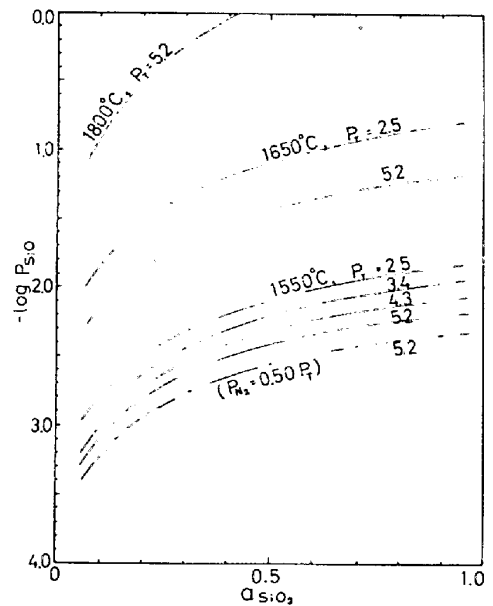
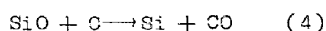


図4 P_{SiO} と a_{SiO_2} との関係 ($P_{N_2} = 0.64 P_T$)

の反応で発生したSiO ガスをCO ガスをキャリアー・ガスとして吹きつける方法を用いた。実験結果の一例を図7に示す。反応速度の解析においては厳密には溶鉄表面での吸着現象を考慮する必要があるが、ここでは全反応が、



によつて進行しているとし、経験式的な反応速度式(5)を導入した。

$$\frac{d(\% \text{Si})}{dt} = k_f \cdot p_{\text{SiO}} - k_b \cdot p_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Si}} \quad (5)$$

ここに、 k は反応速度定数で各温度における値は表1のとおり

表1 速度定数 k_f および k_b

温度 (°C)	k_f (%·atm ⁻¹ ·min ⁻¹)	k_b (%·atm ⁻¹ ·min ⁻¹)
1500	14.2	3.1
1535	19.9	7.5
1555	23.1	8.0
1585	33.9	7.7
1650	50.1	18.3

である。正逆両反応の見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ65 および71kcal/mole である。(5)式は炭素飽和の場合に成立し、また単位質量および単位界面積あたりの速度式となつている。さらに溶鉄中炭素濃度が異なる場合のSiOを媒介とした溶鉄へのSi移行フラックスを表2に一括した。スラグ-メタル反応でのSi移行フラックスに

表2 溶鉄中へのSi移行フラックス
(gr-mole/cm²·min·atm)

Temp(°C)	initial carbon content in iron		
	0%	2.7%	sat.
1555			8.5×10^{-3}
1570	$6 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$	9.6×10^{-3}	
1585			1.2×10^{-2}
1615	$2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$	1.0×10^{-3}	
1650			1.8×10^{-2}
1670	$2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$	9.6×10^{-3}	

slag - metal reaction:
 $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ (gr - mole/cm²·min)

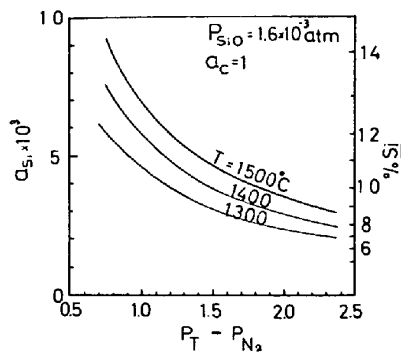


図5 a_{Si} あるいは $\% \text{Si}$ と $P_T - P_{N_2}$ の関係

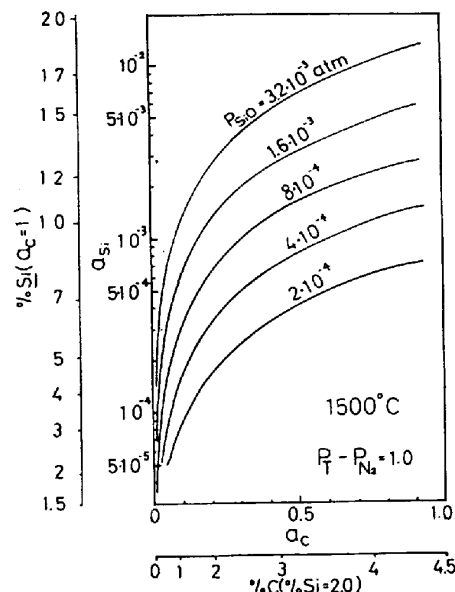


図6 a_{Si} と a_{C} の関係

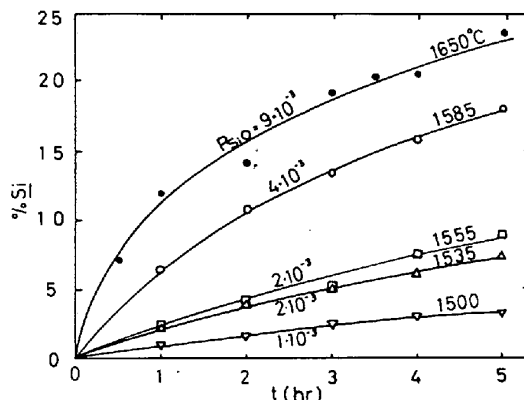


図7 溶鉄中Si濃度の時間変化($a_{\text{C}}=1$)

比較してきわめて大きいことがわかる。したがって、高温強還元性雰囲気ではSiO₂分圧の高い領域での炭素飽和溶鉄粒へのSi移行はかなり速かに進行すると考えられる。なお、高炉内でのSiO₂発生速度も問題になるが、この点に関しては検討中である。

5 現行高炉における具体例

まず、操業中の高炉の羽口付近から採取した試料の調査によると⁽⁴⁾溶鉄中のSi濃度はかなり高く2~3%に達している場合が多い。この事実は現行高炉においても炉床部での速度の大きいSi移行反応の存在を示唆している。

また、現行高炉の冷却解体調査の結果においても⁽⁵⁾すでに羽口上部水準において溶鉄中Si濃度が1~3%にも達している例が報告されている。この例も速かなSi移行反応の存在を示唆している。

さらに、操業中高炉のデータ解析においてもきわめて興味深い例が報告されている。図8は溶鉄中Si濃度と送風圧力との関係を示すものであるが⁽⁶⁾送風圧力上昇とともに溶鉄中Si濃度は低下しており、他の操業条件の影響をも考慮する必要があるとはいへ上記の熱力学的計算結果、あるいは速度論的結果を裏づけるものとして注目値する。図9は同一Si濃度を保持するための溶銑温度を炉容積との関係において調査したものである。⁽⁷⁾これによると炉容積が大きくなるにつれて溶鉄中のSi水準を一定に保持するには炉熱レベルを高くする必要のあることが明らかであり、暗に全圧の効果の大きいことが示唆されている。

文 献

- (1) 学振第54委員会資料(日本鋼管 技研)54委-1157(1970)
- (2) R. Jon et al: C. N. R. M., No. 15, 1968, P. 3
- (3) 学振第54委員会資料, '54委-1196(1971)
- (4) 学振第54委員会資料(川崎製鉄 技研)54委-1146(1970)
- (5) 学振第54委員会資料(新日鉄 技研)54委-1176(1970)
- (6) 学振第54委員会資料(新日鉄 名古屋)54委-1193(1971)
- (7) 樋口, 塩原: 鉄と鋼, 55(1969), S. 398

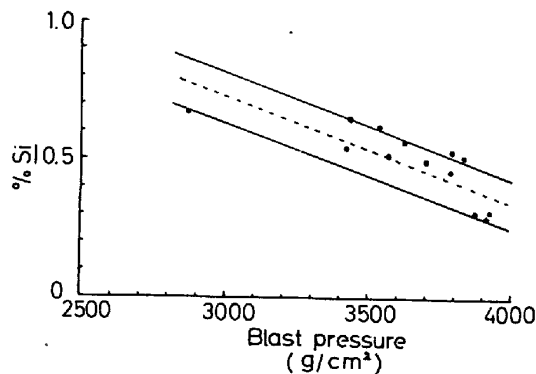


図8 溶鉄中Si濃度と送風圧力との関係⁽⁶⁾

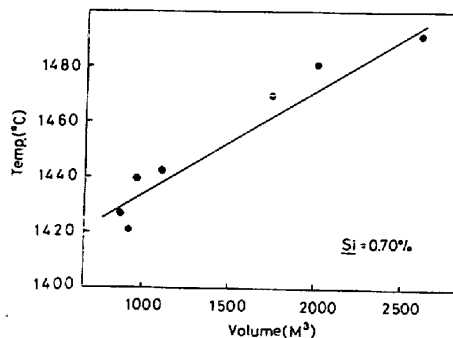


図9 同一Siレベルにおける炉容積と溶銑温度の関係⁽⁷⁾