

討2 高炉系スラグと炭素飽和鉄との反応によるCOガスの生成について

阪大工学部 荻野和巳 ○西脇 醇

I 諸言：高炉系プロセスの基礎反応の一つとして、溶融スラグと溶鉄間の物質移行のプロセスを検討する場合、常に炭素と酸化物成分との間で生ずるCOガス発生反応が伴う。このCOガス発生反応は、スラグ-メタル反応の進行度に応じて変化し、反応状況を表わす一つの指標となるものと考えられる。そこで本研究は、シリカ還元反応のKineticsをCOガスの発生反応の検討を通じて考察する。

近年、溶融スラグがイオン融液としての性質を持つことから、スラグ-メタル反応は、電気化学反応として取扱われ、その解析が進められている。電気化学反応の立場から見ると、シリカ還元反応のKineticsに関するこれまでの多くの研究は、カソード反応(金属元素の還元プロセス)に重点が置かれて論ぜられており、これに対して本研究は主要なアノード反応(酸化プロセス)であるCOガス発生反応に着目して、その発生速度に影響を及ぼす諸因子について調べ、アノード側より反応のKineticsを検討することになる。

シリカの還元反応に伴うCO発生量の連続的な測定は、これまでも二、三の報告^{1)~4)}に見られるがCO生成反応そのものについては検討が不十分で、スラグ-溶鉄反応の完全な理解のためには、さらにCOガス生成反応に関する熱学的な情報が必要であると考えられる。本報告においては、COガス発生速度に及ぼす(1)スラグ組成、(2)温度、(3)界面、(4)メタル組成等の影響を述べ、あわせてX線透過法によるルツボ内部でのCOガス発生状況の観察結果および界面エネルギーの一つの指標として各相間に働く界面張力の測定結果を述べ、シリカ還元反応について、従来より得られている結果と比較検討する。

II 実験装置および手順：CO発生量の連続的な測定¹⁾、ルツボ内部でのCO気泡発生状況の観察⁵⁾および界面張力の測定²⁾に用いた装置および手順については、すでに報告している⁶⁾ので、その詳細は省く。CO発生量の測定は、反応管の蓋にガラス細管を連結して密閉し、この細管中の水銀球の移動距離により求める方法によって行った。この方法は、S. K. Sharmaらの方法と類似している。X線透過法によるルツボ内観察には瞬間撮影が可能で、いわゆる医療用レントゲン装置を用いた。界面張力の測定は、静滴法によって行った。

III 試料：スラグ試料は、研究室で調整した合成スラグで、主として表1に示すA, B二種類のスラグを実験に用いた。メタル試料は、電解鉄と高純度の黒鉛粉末を用いて、黒鉛ルツボ中で溶解し調整した。

表 1. スラグ組成 (重量%)

Slag No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mole fraction of Silica.
A	35	50	15	0.519
B	50	35	15	0.359

IV. 実験結果：

IV-1) スラグ組成の影響：組成の異なる種々のスラグについて得られた、1550°CにおけるCO発生量と時間との関係を図1に示す。通常、スラグからメタルへのSiの還元量は、時間に対して直線関係で表わされるが、本実験の結果では、CO発生状況は、反応初期と後期では異なった。この差異の原因としては、雰囲気中でのCO分圧の変化、スラグ-ルツボ壁界面状況の変化、スラグおよびメタル組成の変化、CO生成反応に対応するカソード反応の変化等々が考えられる。

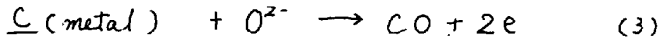
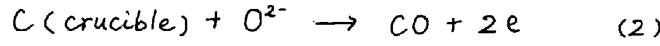
一方、反応は60分以後、定常状態となり、以後発生量は時間に比例するものと見成して、曲線の勾配より見かけの速度定数 k を求め、スラグ中のSiO₂の含量 a との関係を図示すると、図2のようになる。速度定数 k は、 a_{SiO_2} に比例する。

$$k = dN_{CO} / dt = K(a_{SiO_2})$$

IV・2) 温度の影響：速度定数 \$k\$ についての温度との関係を 図3 に示す。得られた見かけの活性化エネルギーは、A スラグについては、87 kcal/mol. B スラグについては、62 kcal/mol. であった。

IV・3) スラグ/メタルおよびスラグ/黒鉛界面の影響：界面の役割あるいは、固体炭素と鉄中溶解している炭素の奇子の差違について検討するために、スラグ層の厚さ、あるいは反応ルツボの内径を変化させることによって、スラグ/グラファイト界面積 (\$A_{S-G}\$) とスラグ/溶鉄界面積 (\$A_{S-M}\$) との割合を変化させて、CO 発生速度におよぼす影響について調べた。

ここで、測定された CO の発生速度 (\$N_{CO}\$) を二つの界面での反応



(2) と (3) の速度の和で表わすと

$$N_{CO} = \dot{n}_{S-G}^{CO} \cdot A_{S-G} + \dot{n}_{S-M}^{CO} \cdot A_{S-M} \quad (4)$$

となる。

ここで、\$\dot{n}_{S-G}^{CO}\$ と \$\dot{n}_{S-M}^{CO}\$ とはそれぞれ、スラグ/黒鉛、スラグ/メタル、単位界面積当りの発生速度である。いま、カソード反応が生じる界面を、スラグ/メタル界面と限定し、単位界面積当りのカソード反応の速度 (\$I_{ca}\$) で表わしてみよう。

$$I_{ca} = \frac{N_{CO}}{A_{S-M}} = \dot{n}_{S-M}^{CO} + \dot{n}_{S-G}^{CO} \cdot \frac{A_{S-G}}{A_{S-M}} \quad (5)$$

(5) 式に基づいて、plots をした結果を 図4 に示す。図において直線の傾きおよび切片 (\$T=0\$) は、それぞれ、\$\dot{n}_{S-G}^{CO}\$、\$\dot{n}_{S-M}^{CO}\$ に相当するものと考えられる。図中の破線は芦塚ら⁹⁾の、シリカの還元速度について整理した結果である。界面比の小さい領域に含まれる我々の結果は、彼らが

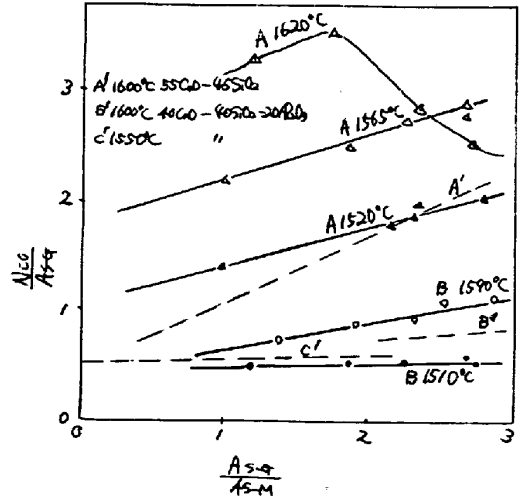


図4 CO発生におよぼす界面積比の影響

指摘したように、界面比の増加とともに速度が直線的に増加する範囲にある。

図より、温度、スラグ組成によって、両界面の奇子が異なることは明図3 速度定数のアレニウスプロットからである。塩基性のBスラグでは温度の上昇とともに、\$\dot{n}_{S-M}^{CO}\$ があまり変化しないのに、スラグ/黒鉛界面の奇子 (\$\dot{n}_{S-G}^{CO}\$) の増加が認められる。酸性スラグにおいては、1620°Cでは、界面比と

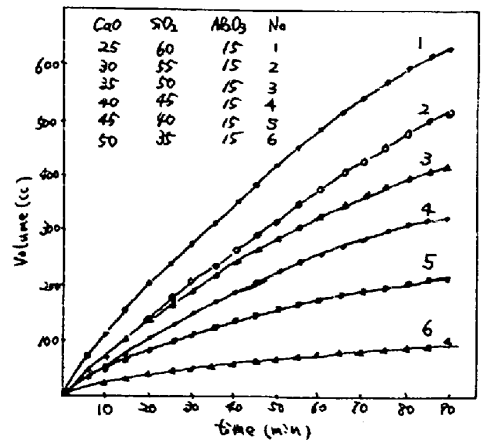


図1 スラグ組成のCO発生量におよぼす影響

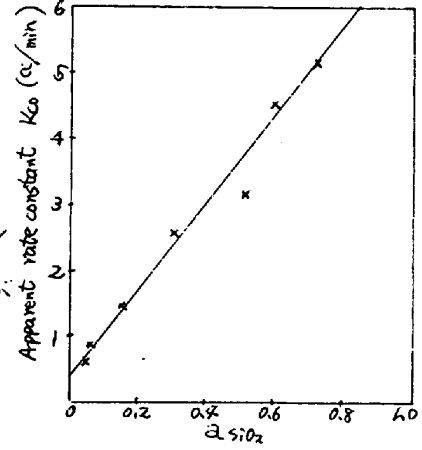
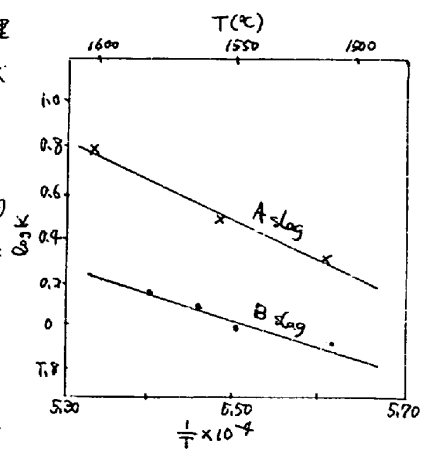


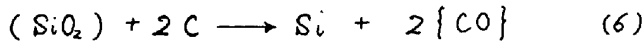
図2 スラグ中のシリカの含量と速度定数の関係



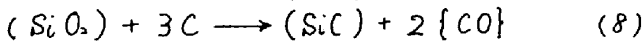
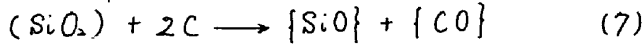
の間に一定の関係が認められた。1565°Cと1520°Cでの結果を比較すると、温度の上昇によってむしろ N_{Si-M} の増加することを表わしている。X線観察でも明らかのように、ルツボ壁との濡れ、界面での気泡の停滞、泡ばら現象などが生じるので、特に激しくガスが生成する場合に、本研究のように静的な層を仮定して、幾何学的に界面積を評価することに問題があるものと思われる。

IV・4)メタル中へのSi添加の影響：図5にメタル中の初期Si量とCO発生速度の関係を示す。Siの添加によってCOの発生は抑制される。

IV・5)メタル中のSi増加量と発生CO量との関係：シリカの還元が総括反応(6)式で表わされるものとして、冷却後、



のメタル試料のSi含有量とCO発生量とを比較すると、CO発生量が幾分大きく、酸性スラグで温度が高。程、この傾向は著しい。このことより、反応(6)以外に、例えば、(7)、(8)に示される反応も一部生じているものと考えられる。



IV・6)透過X線による気泡発生状況の観察：X線透過像の一例を写真1,2,3に示す。観察結果を総括すると次のような現象が認められた。

- (i)スラグ/メタル(あるいは、スラグ/メタル/黒鉛)界面で発生する気泡は、スラグ/黒鉛界面での気泡より大きく、比較的中くなり成長する。
- (ii)塩基性スラグの気泡の発生は主としてスラグ/メタル界面で観察される。酸性スラグは両界面で激しく発生する。
- (iii)塩基性スラグは酸性スラグに比するとガスの発生が緩慢で黒鉛壁との濡れも悪い。
- (iv)温度が上昇するとスラグ/ルツボ壁の濡れ性が良くなり、気泡の発生も激しくなる。
- (v)ガスの発生が盛んになるとスラグ層の見かけの容積を増す。

IV・7)静滴法による界面張力の測定：写真4,5,6にそれぞれ、メタル、黒鉛板、SiC板上のスラグ滴の形状を示す。各相間の界面エネルギーを考えると、温度が低い場合は、スラグ/メタル界面での

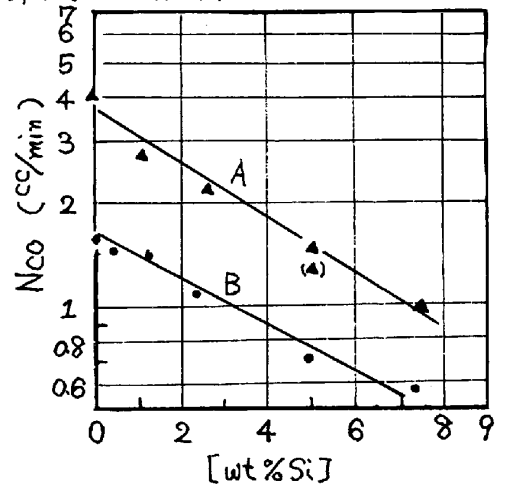
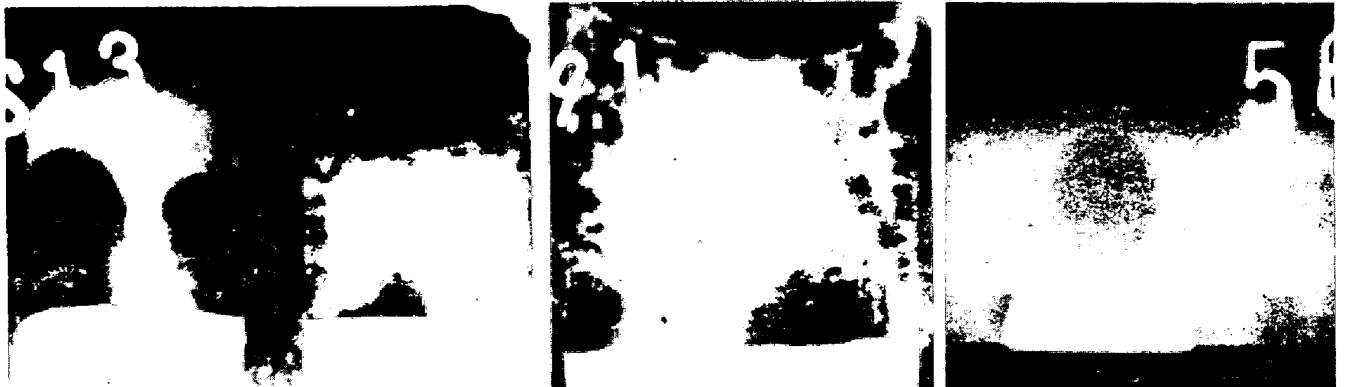


図5 メタル中の初期Si量とCO発生量との関係



B slag

A slag
at 1625°C

A slag
at 1600°C

A slag
at 1580°C

写真 1

(x2)

写真 2 (x2)

写真 3 (x2)

CO生成が容易であり、温度の上昇して炭化物が形成される条件のもとでは、スラグ/黒鉛界面でのCO生成も容易になることが予測出来る。

V. 考察：気泡の生成を伴うがスラグ-メタル相間の反応の機構を検討する場合には、次の三つの過程を検討する必要がある。

- (1) diffusion や convection が関係する輸送過程。
- (2) 相界面での化学反応過程。
- (3) 気泡の核生成過程。



溶鉄
写真4



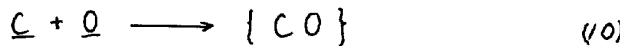
黒鉛板
写真5



SiC板
写真6

V-1) 輸送過程：CO生成を伴う反応において、例えば、製鋼時の脱炭現象では、溶鉄中のOの移動が、あるいは、界面比の大きい領域でのシリカ還元反応ではスラグ中のSiイオンの輸送が、律速段階となる可能性が示唆されているが、図4のplotsからも明らかのように、本実験では、拡散限界域に達せず、また、メタルやスラグの組成変化によって著しく発生速度が異なることなどから、輸送支配の可能性は少ない。X線観察の結果、スラグ/メタル界面上での気泡の生成速度は0.01^{cc}/min.程度で、この値は、拡散支配に基づいて計算した値より小さい。

V-2) 化学反応過程：簡括反応(6)式で表わされるシリカの還元反応を素過程について検討すると、化学反応過程としては、(9)式で表わされるようなシリカの分解過程と、(2)、(3)あるいは(10)式で表わされ、CとOの結合反応の段階が考えられる。



SiO₂の分解反応が律速となる場合、(9)式に基づき、COの生成速度は(11)式のようになる。

$$N_{CO} = 2N_{Si} = 2 \cdot A_s \cdot M \cdot (k_f \cdot a_{SiO_2} - k_b \cdot a_{Si} \cdot a_{O_2}) \quad (11)$$

式からも明らかのように、メタル中のSiの含有量の低い領域では、速度は a_{SiO_2} に比例し、メタル中にSiを添加した場合には抑制される。また、(9)、(10)式の反応が連続して起ると考え、その速度式から、CO生成量Vと時間tとの関係を求めると(12)式が得られ、図1の曲線の形状と一致する。

$$\ln(2N_{SiO_2} - V_{CO}) = \ln 2N_{SiO_2} - R/2t \quad (N_{SiO_2} \text{ は初期シリカ濃度}) \quad (12)$$

V-3) 核生成過程：臨界核生成に要する仕事 ΔF^* は界面張力の、過飽和度Sと核の分子量および密度 $M\rho$ によって次式で与えられる。

$$\Delta F^* = 16\pi\sigma^3 M^2 / 3(PRT \ln S)^2 \quad (13)$$

気泡の核生成の場所については、X線観察の結果によっても明らかのように、温度、スラグ組成によって異なるが、相対的には、 N_{CO}^{S-M} は N_{CO}^{S-G} より大きい。スラグ/メタル界面がスラグ/黒鉛界面より界面張力が小さく、核生成の容易なことが予測できる。このように気泡の核生成の難易とガス発生状況が結びつくことは、核生成過程の重要性を示している。

VI 結言：シリカ還元反応をCOガスの発生反応に着目して検討を行ない、CO気泡の生成は、温度、スラグ組成などの変化によって、発生場所、発生状況も変化することを明らかにした。

VII 文献：(1) S. K. Sharma & R. G. Ward.: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 196. (2) 川合 森坂口: 鉄と鋼, 56 (1970) p. 1447. (3) M. G. Froberg & H. Leygraf: Archiv. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 501. (4) M. G. Froberg, H. Leygraf & S. Chandra: Archiv. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 509. (5) 鉄と鋼 55 (1968) p. 10. S. 411. (6) 鉄と鋼 57 (1971) 3. S. 1. ²³³⁽¹⁹⁶⁵⁾ p. 415. (7) 日本金属学会誌, 30 (1966) p. 965. (8) 芦塚 徳田大石: 鉄と鋼 54 (1968) p. 1437. (9) R. H. Rein & J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME