

論 文

水砕スラグの気孔生成機構

門奈 泉*・岡本 晃*²・鈴木 章平*³
 長尾 由一*²・徳丸 秀幸*・明神 清一*⁴

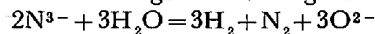
Bloating Mechanism of Water Granulated Blast Furnace Slag

Izumi MON-NA, Akira OKAMOTO, Syohei SUZUKI, Yoshikazu NAGAO
 Hideyuki TOKUMARU, and Sei-ichi MYOZIN

Synopsis :

Investigation was made concerning with a bloating mechanism of water granulated blast furnace slag and the effect of granulating conditions on the density of it. Gases, evolved from molten slag droplets while they were cooled in water, consisted of hydrogen and nitrogen, and also gases existing in the closed pores of the granulated slag mainly consisted of hydrogen and nitrogen of which ratio was of about 1.8. Increase of nitrogen content dissolved in molten slag, made the granulated slag more bloating, and this showed that the dissolved nitrogen causes the evolution of hydrogen and nitrogen gases. Cooling water dissolved into molten slag droplet for a short period until its solidification.

From above mentioned results, it is considered that the bloating of the granulated slag is due to the formation of hydrogen and nitrogen according to the following reaction;



Effect of granulating conditions (i.e., water volume, water jet velocity, water temperature and slag temperature) on the apparent specific gravity of the granulated slag was clarified. These conditions influence the reaction time or the reaction temperature for gas forming.

1. 緒 言

高炉水砕スラグの主な用途はセメント用混和材とコンクリート用細骨材であるが、最近両者とも需要の伸びが著しく、これに伴って水砕スラグの生産量も増加している。水砕スラグは多孔質のガラス質粒子であるが、上記用途のいずれに使用する場合も気孔率の小さいことが要求される。水砕スラグの気孔率は水量や水圧などの冷却条件の影響を受けるといわれており¹⁾、このため水砕化設備は気孔率の減少による水切性向上を指向して水量や水圧を増加させる傾向にある²⁾。また熔融スラグの温度も影響するといわれ³⁾、細骨材用の気孔率の小さい緻密な水砕スラグの製造はスラグ温度を低下する方向で行われている。このように水砕スラグの気孔率いいかえれば見かけ比重に影響する要因についてはある程度の知見は得られているが、さらに積極的に水砕スラグの品質を制

御するためには、気孔生成機構を明らかにするとともに品質に対する冷却水量、水温、スラグ温度などの水砕化条件の影響をより明確にする必要がある。スラグの気孔生成について論じた報告は徐冷スラグ^{4)・7)}と膨張スラグ^{8)・9)}について若干みられる程度で、これらの報告によるとスラグの気孔は冷却凝固時に放出されるガスによって生成されるという点では一致するが、ガスの生成原因や種類については種々の考え方がある。徐冷スラグの気孔生成についてはスラグ中の硫化物が空気酸化を受けて生成する S^0 や SO_2 によるとの報告^{4)・5)}と、スラグ中の (N) が FeO や MnO で酸化されて生成する N_2 ガスによるとの報告がある。また膨張スラグについては炭化物と水との反応生成ガスによるとの報告⁸⁾と H_2S によるとの報告⁹⁾がある。このようにスラグの気孔生成については研究が少ない上に種々の説があつて明確とはいえない。とくに水砕スラグについてはその気孔生成を直接

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1979)

* 新日本製鉄化学工業(株)技術研究所 (Research Laboratory, Nippon Steel Chemical Co., Ltd., Nakabaru Tobata-ku Kitakyushu 804)

*² 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Tehnology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄化学工業(株)堺製造所 (Sakai Works, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)

論じた報告は見当たらない。

本報では水砕スラグの品質の制御を目的として次のような検討を行い、気孔生成機構と品質に対する水砕化条件の解明を行つた。

(1) 水砕化時に発生するガスと水砕スラグ気孔中のガスを分析するとともに、水砕スラグの見かけ比重とスラグ成分の関連を明らかにすることにより気孔生成原因となるガス生成反応を推察した。

(2) 種々の水砕化条件で作成した水砕スラグの見かけ比重とスラグ融滴の冷却速度を測定することにより、水砕化条件の影響を明らかにした。

2. 水砕スラグ試料の作製方法

測定に供した水砕スラグは実炉水砕スラグと実験室作製水砕スラグであるが、後者は Fig. 1 に示す水砕化実験装置にて作成した。実炉スラグあるいは試薬を黒鉛るつぼを発熱体とした高周波誘導炉で再溶解したのち、るつぼの底にあけたノズルから流下させた。流下スラグを単孔スリットから吐出する高圧噴射水で樋上へ吹きとばし、水とともにタンクに流し込むという方法で水砕スラグを作成した。溶解量は最高 2 kg で、スラグ流下量はるつぼ底のノズル径を変えて、噴射水の水量と吐出速度はスリットの面積を変えて調節した。水/スラグ比(冷却水とスラグの重量比)は両者の組み合わせで調節した。スラグ温度は石英保護管をかぶせた熱電対をスラグ中に浸漬して測定した。水温は供給タンクに吹き込む蒸気量で調節した。また樋上部から速写カメラで水とともに流れる融滴を撮影することにより粒径を測定した。

なお本報では気孔率の小さいことを緻密と表現することとし、緻密さつまり気孔率の大小は便宜上見かけ比重(JIS A 1109 法で測定する絶乾比重、以降単に比重と称する)で比較した。しかし見かけ比重=真比重(1-気孔率/100)の関係にあるので、真比重、いいかえれば成分

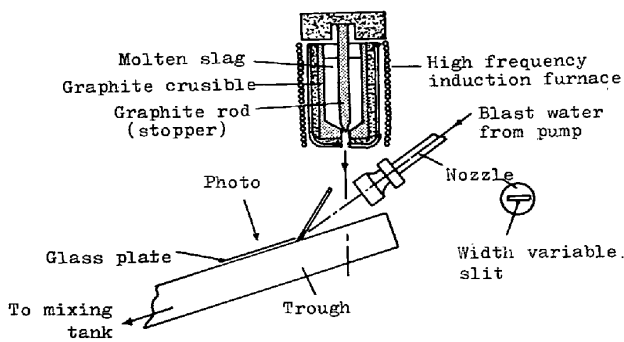


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for slag granulation.

の異なるスラグの緻密さを比較する場合には緻密度 (= 見かけ比重/真比重) で行つた。

3. 水砕スラグの気孔生成機構

3.1 気孔生成に対する冷却媒体の影響

膨張スラグの製造では熔融スラグに注水するなどの方法をとつて発泡させており、膨張スラグの発泡には水の関与が十分考えられる。もちろん水砕スラグは膨張スラグと比べると冷却方法が異なる上にはるかに急冷されるので、気孔生成を同列に論じることができないが、やはり水を用いて冷却するので気孔生成に対する冷却媒体としての水の関与を考慮する必要があると考えられる。このため水その他の冷却媒体によつて冷却凝固させた試料を作成し、その比重を測定して気孔生成に対する冷却媒体の影響を調べた。

実炉水砕スラグと同時刻に出さい樋から熔融スラグを採取して、鋼板上で急冷または型詰め徐冷した。これらの試料の比重を比べた例を Table 1 に示すが、明らかに水砕スラグの方が低値を示した。また実炉スラグを黒鉛るつぼ中で再溶解し、水、液体窒素および有機溶剤(エチルビフェニル)中に滴下した例と炉中で放冷した例を Table 1 に示す。水中に滴下した場合の比重は 2.4 前後となりかなり発泡した。液体窒素の場合には激しい沸騰がみられたが、スラグ粒間の融着はほとんど起こらず、真球に近い緻密なガラス粒子となつた。エチルビフェニルの場合には異臭のある白煙の発生と液の変色がみられ、明らかに液の分解と気化が生じた。しかもこの蒸気温度が 300°C と高い。いいかえれば冷却速度が小さいにもかかわらずスラグは緻密であつた。炉冷スラグも緻密であつた。

以上の実験は冷却媒体を変えることにより冷却雰囲気を変えた実験といえるが、冷却速度のいかにかわからず、水を冷却媒体とした場合のみかなりの発泡がみられ、やはり水砕スラグの気孔生成には水が関与すると推察される。

Table 1. Properties of slag cooled on various condition.

Cooling method		Crystallization	Apparent specific gravity
BF slag	Granulated	Glass	2.14
	Quenched on steel plate	Glass	2.87
	Cooled in mold	Crystal	2.89
BE slag, remelted*	Dropped into water, 80°C	Glass	2.36
	Dropped into water, 20°C	Glass	2.44
	Dropped into liq. N ₂	Glass	2.91
	Dropped into ethyl biphenyl, 30°C	Glass	2.88
	Furnace cooling	Crystal	2.90

* slag, 1500°C 90g, Liquid; 1500ml

3.2 気孔生成ガスの分析

3.2.1 水中で発生するガス

スラグ融滴の水中での挙動を高速カメラで撮影したところ、Photo. 1 に示すような水中で消えない小さな気泡が融滴から多数発生することを認めた。このガスは水砕スラグの気孔生成に関係すると考えられたので捕集して分析した。上部に小さな溶融スラグの受け口を設けた透明なポリカーボネイト製容器に水を満たし、これに黒鉛のつぼで再溶解したスラグを滴下し、発生するガスを水と置換して捕集した。ガスの発生はスラグの受け口が最も激しかったので、発生ガスの一部は受け口から逃げ、捕集量は発生量より少なかった。容器上部に集めたガスはシリンジで抜きとり、ガスクロマトグラフで分析した。

この結果を Table 2 に示すが、組成は H_2 、 N_2 、 O_2 からなっていた。 N_2/O_2 比は空気のそれよりわずかに高い程度であり、 N_2 の大部分と O_2 は空気の巻き込みによるものと判断される。したがって水中で融滴より発生するガスは H_2 と N_2 よりなるが H_2 の方が多いといえる。 H_2 量は水温およびスラグ温度が高い程多いが、

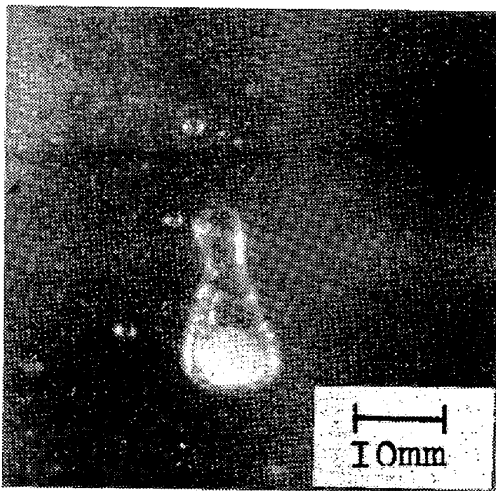


Photo. 1. Molten slag droplet in water and vapour layer around the droplet.

Table 2. Experimental condition and contents of gasses collected during granulation of slag.

Experiment No.	Slag temp. °C	Water temp. °C	Contents of gasses $\mu\text{L/g}^*1$			Apparent specific gravity of slag
			O_2	N_2	H_2	
1	1410	20	12	51	29	2.63
2	1410	60	9	20	71	2.32
3	1335	20	8	35	4	2.77
4	1345	60	5	17	23	2.59
5*2	1400	20	9	34	6	2.84
6*2	1400	60	8	30	11	2.86

*1 CO : trace, H_2O and SO_2 : not detected

*2 2.5% Fe_2O_3 added

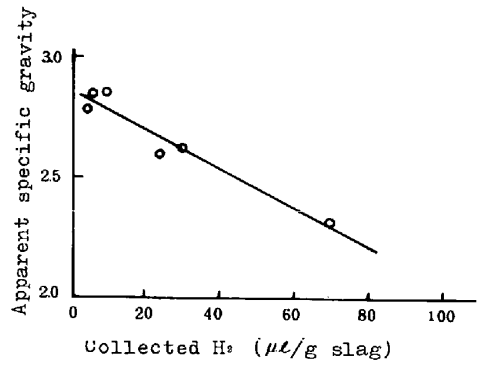


Fig. 2. Relation of hydrogen collected during granulation to apparent specific gravity of granulated slag.

Fe_2O_3 を添加したスラグでは減少した。ほかに CO がわずかに検出されたが、 H_2S 、 SO_2 は認められなかった。水中で捕集したガスが気孔を生成するガスであれば、ガスの発生量とスラグの気孔量つまり比重との間に相関があるはずである。捕集ガス中の N_2 には空気巻き込みがあるためか比重との相関は得られなかったが、 H_2 とは Fig. 2 に示したように明りような関係が得られた。 H_2 量が多い程比重は小さくなり、 H_2 が水砕スラグの気孔の形成に強く関係していることがわかった。

3.2.2 閉気孔中のガス

従来水砕スラグにおいて気孔中のガスを分析した例は見当たらない。わずかに徐冷スラグについてゴム袋内で乳鉢で破碎し、閉気孔ガスを抽出して分析した報告⁴⁾がみられる程度である。ここではガラス研究の手法を参考にして気孔中のガスの分析を試みた。ガラスの場合は気泡を含んだガラス片を密閉容器内で破碎してガスを取り出し、質量分析計¹⁰⁾あるいはガスクロマトグラフ^{11)~13)}で分析する方法が一般的である。著者らはこの例に習い、Fig. 3 のようなガス採取方法を採用した。粉碎機に不活性ガスを流しながらスラグを粉碎し、排出される不活性ガスを順次ガスクロマトグラフへ導入して抽出ガスを分析し、時間に対する抽出ガス量曲線をプロットして、その積分値から全抽出ガス量を求めた。

Fig. 4 に気孔中のガスの分析例を示す。スラグの組成や冷却条件の違いでガス量は異なるが、主要成分は水中

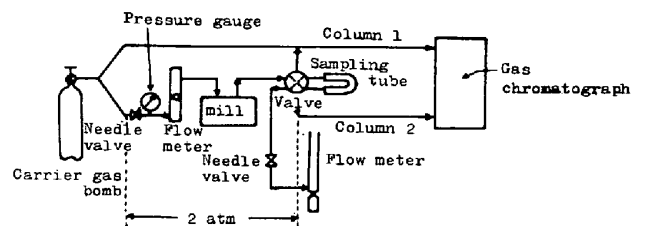
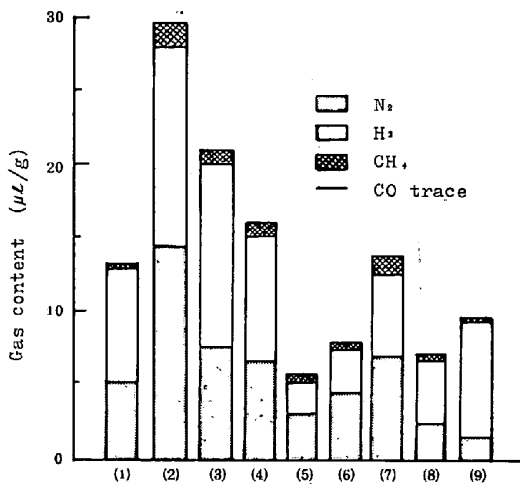


Fig. 3. Schematic diagram for experimental apparatus for analyzing gasses of pores in slag.



(1) Granulated, initial tapping (2) Granulated, latter tapping (3) Granulated, 3% LD slag added (4) Granulated, 1% iron ore added (5) Quenched on steel plate (6) Cooled in mold (7) Granulated, synthetic (8) Granulated, remelted (9) Granulated, remelted, 5% Fe₂O₃

Fig. 4. Contents of gasses in pores of various BF slags.

で捕集したガスと同じく H₂ と N₂ で、両成分で全ガス量の 90% 以上を占めた。CH₄, CO も認められたが少量であった。CO はともかく CH₄ は気孔形成ガスであるとは考え難くガス排出後低温で生成したとも考えられる。代表的な試料について H₂S, SO₂, H₂O の分析を試みたが認められなかった。これらのガスは微粉スラグとの間で吸着や反応を起こす可能性があるため、この結果からでは存在しないと断定することはできないが、少なくとも主要なガス成分ではなさそうである。また O₂ は極端に軽い水砕スラグで少量検出しただけで通常のスラグでは認められなかった。

なおここで用いた気孔ガスの分析方法では閉気孔から抽出したガスの全量を測定しているかどうかは確かでない。そこで検出ガス量が気孔ガスの全量とみなしてさしつかえないかどうかについて検討した。開気孔を水で置換したのち見かけ比重を測定することにより、閉気孔体積を求めることができる。このようにして求めた閉気孔体積と気孔中の H₂ と N₂ 量との関係を Fig. 5 に示すが、H₂ と N₂ の合計量は閉気孔体積の約 1/5 となった。このことは高温で形成された気孔中のガスが冷却によつて収縮したことを示すが、これから水砕スラグ中の気泡が固定された温度をその時の気泡内圧を 1 atm と仮定して求めると約 1200°C となる。この温度では熔融スラグの粘性は非常に高いので、気泡が固定された温度としては妥当といえる。したがって検出した N₂ と H₂ 量は気孔ガスのほぼ全量とみなしうる。

検出した H₂ と N₂ の体積比を Fig. 6 に示す。水砕スラグではこの比はおよそ 1.8 で一定であり、両ガスが

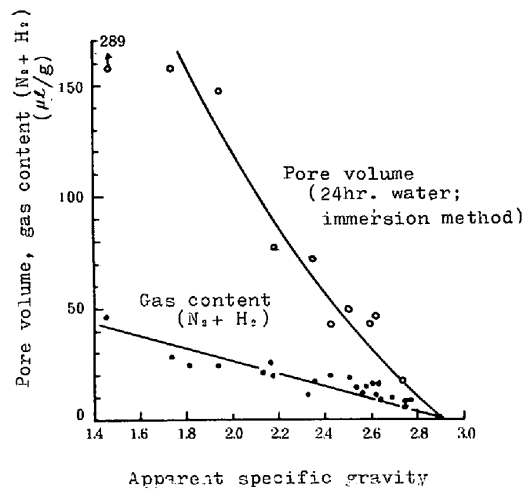


Fig. 5. Relation between pore volume and gas content of various granulated slags.

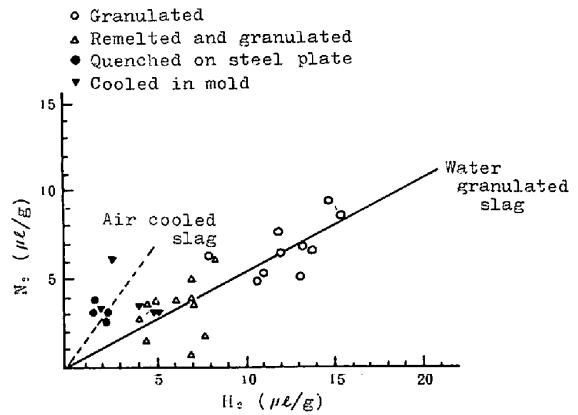


Fig. 6. Relation between nitrogen and hydrogen contents in pores of slags.

- BF slag, granulated
- ▲ BF slag, remelted and granulated

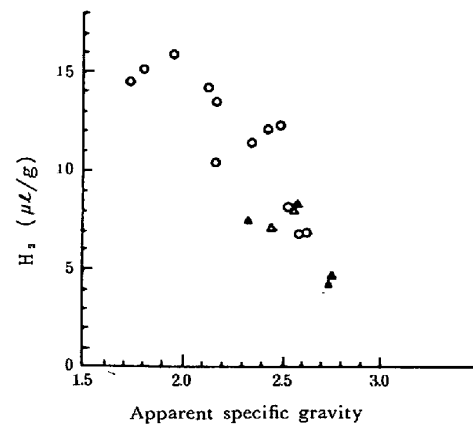


Fig. 7. Relation between H₂ content in closed pores and apparent specific gravity of granulated slags.

ある種の反応で生成したことが推測される。また水砕スラグは鋼板上で急冷または型詰めで徐冷した空冷スラグにくらべて、ガス量自体が多いことに加えて N₂ に対する H₂ の比が高いという特徴がある。このことは H₂

が冷却水と関連して発生したことを暗示している。

水砕スラグ気孔中の H₂ 量と比重との関係を Fig. 7 に示す。両者はよい相関を示し、H₂ 量が増えるにしたがい比重は低下した。このように水中で捕集した H₂ も気孔中の H₂ もともに比重に関係しているところからみて、これらの H₂ は同一と考えられる。つまり融滴内部で生成する H₂ の一部は水砕スラグ中に気泡として固定され、残りは水中に放出されたと推察される。

3.3 気孔生成に対するスラグ中の N の影響

スラグ中の N は JIS G1228(1968) のケルダール法で定量した。高炉スラグの場合 Insol N はほとんど認められなかつたので Sol. N のみ分析した。CN⁻ 態 N は酸分解時逸散して分析できないが、スラグ中の N の大部分は N³⁻ であるとの報告¹⁴⁾があるので逸散分は無視した。

水砕スラグの N 含有量と比重の関係を図 8 に示した。両者の間に明りょうな相関が認められ、N 量が増えるにしたがい比重は低下した。また実炉水砕スラグ、再溶解水砕スラグおよび合成水砕スラグのいずれもほぼ同一の曲線にのる。このことは水砕化実験装置においても実炉水砕プラントと機構的には同じ水砕化が行われており、またスラグ成分についても合成スラグ (CaO-SiO₂-Al₂O₃) に含まれない成分の気孔生成に対する影響は小さいといえよう。

さらに熔融スラグ中の N 量と水砕スラグ中の N 量との関係を Fig. 9 に示す。両者の間に相関があり、熔融スラグ中の N 量は水砕化によりほぼ半減した。この Fig. 9 における関係から、Fig. 8 の縦軸の水砕スラグ中の N 量は熔融スラグ中の N 量と置きかえることができる。むしろこのように置きかえて、熔融スラグ中の N 量が水砕

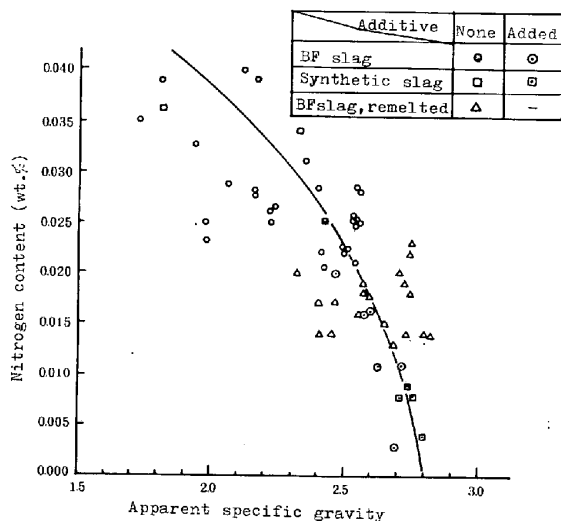


Fig. 8. Relation between apparent specific gravity and nitrogen content of granulated slags.

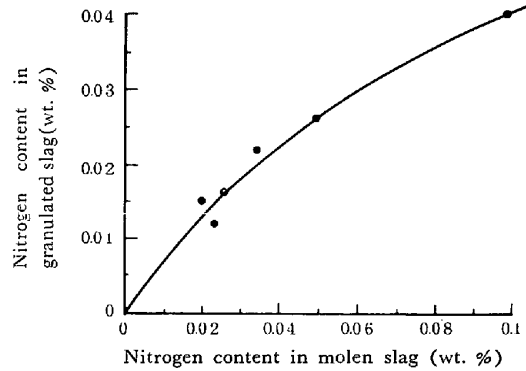


Fig. 9. Relation between nitrogen content in molten slag and granulated slag.

Table 3. Nitrogen content and apparent specific gravity of experimentally granulated slags.

	Nitrogen content (wt.%)	Apparent specific gravity	Gasses in pores (μl/g)
Additives, none	0.018	2.58	N ₂ =2.7 3.7 H ₂ =4.2 7.1
Air bubbling	0.005	2.71	
O ₂ bubbling	0.004	2.83	N ₂ =1.5 H ₂ =6.4
Steam bubbling	0.003	2.75	
Melted in air (Al ₂ O ₃ crucible)	0.002	2.83	
Si ₃ N ₄ added* N=0.3%	0.102	2.76	
N ₂ bubbling	0.045	1.61	
NH ₃ bubbling	0.072	0.48	N ₂ =24.8 H ₂ =27.9

bubbling time : 10min, water temp : 80°C except *(30°C)
slag temp : 1500°C, Weight ratio of water to slag : 9

スラグの気孔生成に関与すると解釈する方が妥当と考えられる。このように現場でしばしば問題とされる熔融スラグの発泡性の差は溶解 N 量の差としてとらえることができようである。

次に人為的にスラグ中の N 量を増減させてみたが、やはり N 量の増加に伴い発泡性が増すという Fig. 8 と同じ傾向が認められた。結果を Table 3 に示す。空気、O₂、水蒸気などの酸化性ガスを吹き込むと熔融スラグ中の N は減少し、水砕スラグの比重は大きくなった。またアルミナるつぼで大気溶解した場合も脱 N され、発泡のまったくない真球状の水砕スラグが得られた。N₂、NH₃ ガスを吹き込んだ時は N 量は増加し¹⁵⁾、水砕スラグの比重は大幅に低下した。しかし Si₃N₄ を N として 0.3% 加えた場合は、0.1% という多量の N が水砕スラグに検出されたにもかかわらず、比重 2.76 (この場合のみ水温 30°C であつたが、80°C では比重が 0.2 程度下がる) と無添加とあまり変わらない値となつた。この理由は不明であるが Si₃N₄ がスラグ中に分散しただけで、N として溶解しなかつたのかもしれない。

3.4 冷却水のスラグへの溶解

気孔形成ガスの生成反応に冷却水が関与しているとす

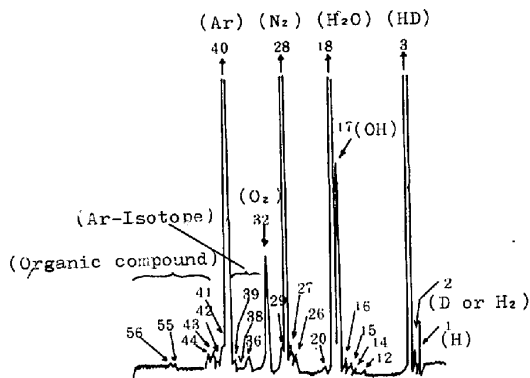


Fig. 10. Mass spectrogram on extracted gas from granulated slag by vacuum melting.

れば、融滴が水中で冷却凝固する間の極めて短い時間（この時間は気孔が固定される温度を 1200°C とすればせいぜい 1 s 程度と考えられる）のうちに、水が融滴中へ溶解しなければならない。この点を確認するために重水をトレーサーとする実験を行った。冷却水に重水を使用して水砕スラグを作成したのち、スラグ中の水素分析法¹⁶⁾に準じた方法でスラグに溶解している水をガスとして抽出し、質量分析計で分析した。

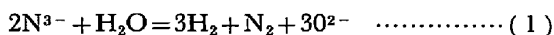
結果を Fig. 10 に示すが、質量数 4 の D₂ の存在は不明確だが質量数 3 の HD は多量に認められた。冷却水としての重水がスラグ中に溶解したものと思われ、融滴周囲の蒸気膜からの迅速な水の溶解が、定性的であるが確認できたといえる。なお Ar, H₂O, N₂, O₂ なども検出されたが、これらは真空還元抽出時の採取管のシールガスや吸着水あるいは混入空気によるものと考えられる。

3.5 気孔形成ガスの生成反応

これまでの実験結果から

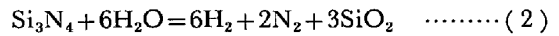
- ① 水砕スラグの気孔形成には水が関与すること
- ② 気孔を形成するガスは H₂ と N₂ であり、H₂/N₂ 比は約 1.8 であること
- ③ 熔融スラグ中の N 量が増加すれば水砕スラグの気孔量も増加すること
- ④ 冷却水は水砕化過程でスラグへ溶解しうることなどが判明した。

これらのことから水砕スラグの気孔形成ガスの生成反応として、スラグ融滴に接する水蒸気が一旦スラグ中へ溶解したのちスラグ中の N と反応し、H₂ と N₂ を生成する反応が推定される。熔融スラグ中の N の形態は大部分が N³⁻ といわれているので、気孔形成ガスの生成反応として (1) 式が示される。



スラグ中の N を Si₃N₄ と仮定すると (1) 式は (2) 式で

表され、高温では十分起り得る反応である。

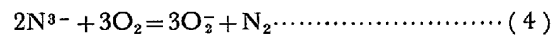
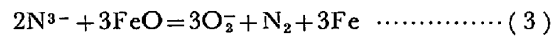


$$\Delta G_T^0 = -116400 + 5.76T \log T - 50.4T^{16)17) \text{ cal}$$

$$1300^\circ\text{C}; \Delta G_{1573}^0 = -167 \text{ kcal}$$

$$1500^\circ\text{C}; \Delta G_{1773}^0 = -173 \text{ kcal}$$

ガス分析結果では H₂/N₂=1.8 であり (1) 式の H₂/N₂=3 より小さかつたが、実際には (3) (4) 式に示すようなスラグ中の FeO や空気による酸化反応も起こっているはずであるから、測定結果は十分理解できる値である。



4. 水砕化条件による見かけ比重の制御

4.1 水砕化条件の影響

水砕スラグの比重を制御するためには気孔生成原因である熔融スラグ中の N 量を制御する、例えば前章 (3.3) で述べたように酸化剤を添加する方法などが効果的であるが、同時に従来いわれているように水砕化条件によっても比重は制御できると考えられるので、ここでは水砕化条件の比重に対する影響について Fig. 1 の水砕化実験装置を用いて検討した。

比重と水スラグ比、水温およびスラグ温度の関係を Fig. 11 に示す。水スラグ比が大きい程、水温とスラグ温度が低い程スラグの比重は増大した。ただ水スラグ比 20 以上では比重はほぼ一定となつた。また融滴径と水スラグ比およびスラグ温度の関係を Fig. 12 に示すが、水スラグ比が大きい程、スラグ温度が高い程融滴径は減少した。水スラグ比 20 以上では融滴径もほぼ一定となつた。なおノズルからの噴射水の吐出流速の影響を調べた結果によると、流速が大きい程融滴径は小さくなり、比

Slag temp. \ Water temp.	1350 °C	1450 °C	1550 °C
30 °C	○	●	●
80 °C	△	▲	▲

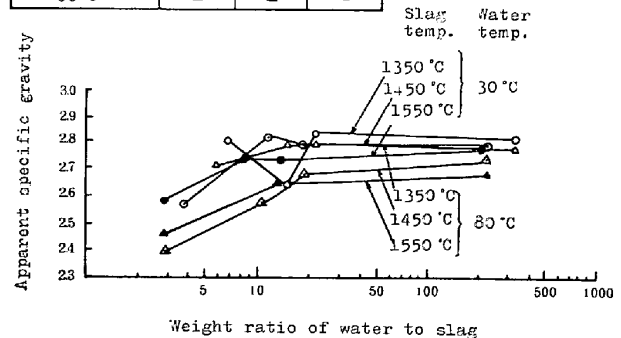


Fig. 11. Relation between weight ratio of water to slag and apparent specific gravity of granulated slag.

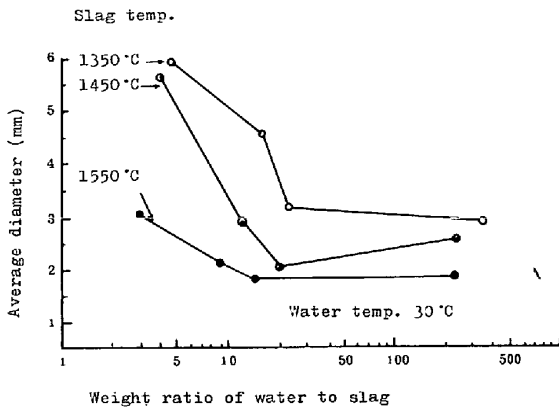


Fig. 12. Relation between weight ratio of water to slag and average diameter of dispersed slag droplets.

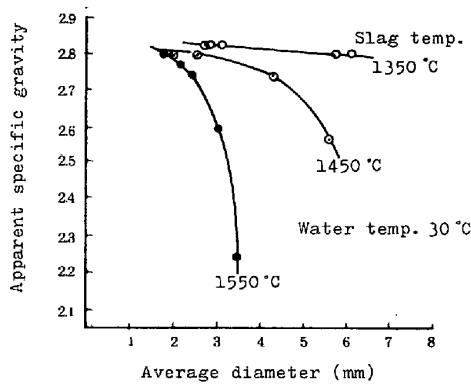


Fig. 13. Relation between diameter of dispersed slag droplets and apparent specific gravity of granulated slag.

重は増加した。Fig. 11 と Fig. 12 をみると水スラグ比に対して比重と融滴径はほぼ逆の傾向を示しており、比重と融滴径間に関係のあることをうかがわせる。この関係をスラグ温度をパラメータとして Fig. 13 に示す。融滴径が小さい程比重は増大する傾向にあるが、この傾向はスラグ温度の低下とともに小さくなり、1350°C になるとはや融滴径は比重に影響しなくなる。なお同じ滴径でもスラグ温度が低い程比重は大きい。

4.2 冷却速度の測定

4.2.1 冷却速度の実測と計算の方法

前節で述べた水砕スラグの比重に対する水砕化条件の影響は、スラグ融滴の冷却速度で説明できると考えられたので冷却速度の実測と計算を行った。

(1) 実測方法

次のような方法で冷却速度を実測した。黒鉛のつぼで溶解したスラグを透明水槽へ滴下し、水中の融滴を追跡しながら連続撮影し、このカラー写真のスラグの色調から融滴温度を求めた。温度判定の基準写真は別途のつぼ中のスラグを測温しながら撮影して作成した。写真の現像焼付は同ロットで行うなどの配慮はしたが、個人の主

観による温度測定であるから誤差はさげられず、全くの簡便法である。

(2) 計算方法

基礎方程式(5)、(6)式から(7)式が導かれる。

$$\rho \cdot C_p \frac{\Delta t}{\Delta \theta} = q_r/r \frac{4\pi r^2}{4\pi r^2 \Delta r} - q_r/r + \Delta r \frac{4\pi (r + \Delta r)^2}{4\pi r^2 \Delta r} \dots\dots\dots (5)$$

$$q_r = -\lambda \frac{\partial t}{\partial r} \dots\dots\dots (6)$$

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial t}{\partial \theta} = \lambda \left(2 \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) \dots\dots\dots (7)$$

境界条件(8)、(9)式のもとに(7)式を差分近似に解いた。

$$r=0 : \frac{\partial t}{\partial r} = 0 \dots\dots\dots (8)$$

$$r=R ; -\lambda \frac{\partial t}{\partial r} = h(t-100) \dots\dots\dots (9)$$

ρ ; 熔融スラグの密度 2595[kg/m³], C_p ; 熔融スラグの比熱 0.228[kcal/kg°C], λ ; 熔融スラグの熱伝導度 3.6[kcal/mh°C], h ; 沸騰伝熱係数, 80°C で 2400, 30°C で 10550[kcal/m²h°C], q ; 融滴の伝熱量[kcal/m²h], t ; 融滴の温度[°C], R ; 融滴の半径[m], r ; 融滴半径方向の中心からの距離[m], θ ; 冷却時間[h], i, j ; それぞれ半径および時間方向のきざみ

ここで h は三塚らの報告¹⁸⁾にある水中の銀棒の冷却曲線の勾配が各水温での h に比例すると仮定して、99°C の $h=1.1 \times 10^3$ [kcal/m²h°C]¹⁹⁾ から求めた。

4.2.2 冷却速度の測定結果

水中の融滴の実測温度変化を Fig. 14 に直線群で示す。滴下時のスラグ温度とある時間後の温度を直線で結んだものである。Fig. 14 には滴径が 12mm で水温 80°C と 11.5mm, 30°C の場合について 2 s 間の表面平均および中心の計算による温度変化を併記した。熱量的にみた場合の平均温度を示す半径を \bar{r} 、融滴半径を R とし、融滴内部の温度勾配を直線と仮定すると $\bar{r}=0.75 R$ となる。Fig. 14 の平均温度はこれに近い 0.7 R の温度である。

表面と中心には大きな温度差がある。平均温度は実測温度とよく一致しており、カラー写真で判定した融滴の色はほぼ平均温度を示しているといえよう。次に液滴の冷却時間を検討してみた。液滴の中心温度がスラグの熔融温度 1450°C から 1250°C まで低下するに要する時間は、水温 80°C で 2.4 s, 30°C で 1.8 s であつた。スラグ温度からみるとわずかな 50°C の水温差が冷却速度に大きく影響することが明らかとなつた。また滴径が

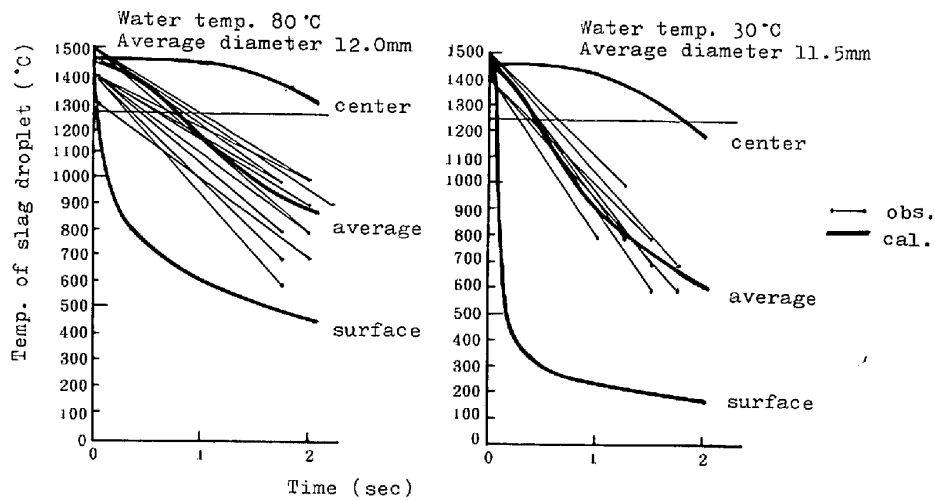


Fig. 14. Cooling curves of slag droplets in water.

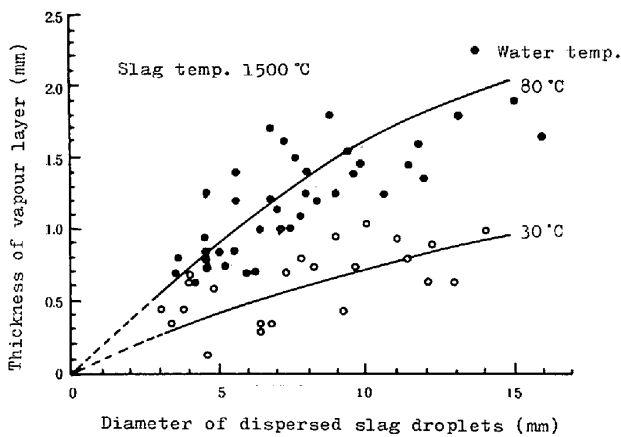


Fig. 15. Relation between diameter of dispersed slag droplets and thickness of vapour layer around the droplets.

変わった場合の推算では上記冷却時間は水温 80°C 、滴径 5mm で 0.5s 、 10mm で 1.7s となり、滴径の影響も大きいといえる。

水中での融滴は Photo. 1 に示すように蒸気膜に包まれている。この蒸気膜の厚さと滴径の関係を水温をパラメータとして Fig. 15 に示す。水温が高く滴径が大きい程、蒸気膜は厚い。この結果から冷却速度に対する水温あるいは融滴径の影響は蒸気膜の厚さによつて説明される。つまり水温が高いか滴径が大きい場合には蒸気膜が厚く安定な膜沸騰伝熱の状態であるが、水温が低くなるか滴径が小さくなると膜が薄くなり、局部的に核沸騰伝熱の状態となつて伝熱速度が上昇し、融滴の冷却が促進されるものと考えられる。

4.3 見かけ比重の制御要因

水砕化条件としての水スラグ比、噴射水の吐出流速、水温およびスラグ温度などによつて、水砕スラグの比重を制御しうることを 4.2 節で述べた。ここでは比重制御

の機構について考察する。

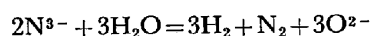
水砕スラグの気孔生成は(1)式のガス生成反応に基づくので、上記水砕化条件も何らかの機構でガス生成反応を制御していることが予想される。まず水スラグ比と吐出流速について、これらと比重の関係をこれまでの判明事項から整理すると、水スラグ比の増加、吐出流速の増加→融滴径の減少→冷却速度の増加→比重の増加となる。同様に水温については、水温の低下→冷却速度の増加→比重の増加となる。ここで冷却速度と比重の関係だけが実証されていないが、一般に冷却速度は水砕スラグ中の気孔が固定されるまでの冷却時間と反比例すると考えられ、さらにこの冷却時間は(1)式のガス生成反応時間とみなせるから、当然比重に影響すると考えられる。つまり冷却速度の増加→冷却時間の減少(ガス生成反応時間の減少)→比重の増加となる。このように水スラグ比、吐出流速および水温による比重の制御はガス生成反応時間の制御といえる。またスラグ温度の上昇についても上記と同様に整理すると、スラグ温度の上昇→融滴径の減少→冷却速度の増加となる。一方スラグ温度の上昇によつて気孔固定温度との温度差は増加し、その増加分だけ冷却時間は長くなる筈である。このようにスラグ温度の上昇の場合は冷却時間の減少要因(冷却速度の増加)と増加要因(温度差の増大)が拮抗する。著者らはこれを定量化するに至っていないが、冷却速度計算などから判断すると、スラグ温度の上昇によつて融滴径が減少する効果が大きいよう冷却速度は増加すると考えられる。この場合比重は増大するはずであるが実際には逆に減少する。このことはスラグ温度の影響を冷却時間つまりガス生成反応時間では説明できないことを示している。むしろガス生成反応温度(スラグ温度と同一とみなせる)の影響、つまりスラグ温度の上昇によつて反応温

度が上がり、反応速度が増加して生成ガス量が増し、比重が低下すると考えるのが妥当であろう。以上のように水砕化条件による水砕スラグの比重制御は究極のところ(1)式の気孔ガス生成反応の制御であるといえよう。

5. 結 言

水砕スラグの気孔生成機構と品質に対する水砕化条件の影響を明らかにするために、気孔形成ガスの分析、気孔生成とスラグ中ガス成分の関連調査および種々の条件での水砕化実験などを行つた。得られた結果は次の通りである。

(1) 水砕スラグの気孔は、スラグ融滴に接する水蒸気が一旦スラグ中へ溶解したのちスラグ中の N と反応し、次式にしたがつて生成する H₂ と N₂ ガスの一部が冷却凝固中に固定されることにより、形成される。



(2) 上記機構の推定根拠となつた実験結果を列挙すると、(a)スラグ融滴が水冷時放出するガスは主として H₂ と N₂ より成る。また水砕スラグ気孔中のガスは主として H₂ と N₂ より成り、その比は約 1.8 であつた。

(b) 熔融スラグ中の N 量の増加により気孔生成量は増加する。この傾向は人為的に N 量を増減させた場合も同様であり、いわゆるスラグの発泡性は N 量によつて説明される。

(c) 冷却水はスラグ融滴が冷却凝固する迄の極めて短時間のうちにスラグ中へ溶解しうるものが、重水をトレーサーとする実験で確かめられた。

(3) 水砕スラグの見かけ比重に対する水砕化条件(水量、噴射水吐出流速、水温、スラグ温度)の影響を明らかにした。これらの条件による比重の制御は上式のガス生成反応の制御として説明できる。

終わりに、本研究の遂行にあたり御指導をたまわり、発表を許可された、新日本製鉄化学工業(株)専務取締役久田清明博士、新日本製鉄(株)基礎研究所副所長川村和

郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) W. KRAMER: *Stahl u. Eisen*, 73 (1953) 24, p. 1596
- 2) 宮入英彦: 第 43 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1977), p. 111
- 3) P. JAVELLE: *C. I. T.* (1969) 3, 689
- 4) W. A. ARCHIBALD, L. A. LEONARD, and A. M. A. MINCER: *JISI*, 200 (1962) p. 113
- 5) H. von ENDE, K. GREBE, and E. E. HOFMANN: *Stahl u. Eisen*, 84 (1964), p. 1511
- 6) R. BRUNGER, P. MORTIMER, and C. N. JOYNT: *JISI*, 207 (1969), p. 447
- 7) W. FIX, A. M. -HAFTWANI, and K. SCHWE-RTDFEGER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 46 (1975) 6, p. 363
- 8) A. R. LEE: *Blast Furnace and Steel Slags*, (1974), p. 82 [Edward Arnold Ltd.]
- 9) R. M. GRANT and W. LAYTON: *Aus. J. Appl. Sci.*, 15 (1964) 1, p. 10
- 10) J. C. NEERMAN and F. R. BRYAN: *Anal. Chem.*, 31 (1959), p. 532
- 11) F. R. BRYAN and J. C. NEERMAN: *Anal. Chem.*, 34 (1962), p. 278
- 12) M. HELZEL: *J. Am. Cer. Soc.*, 48 (1969) 3, p. 287
- 13) H. O. MULFINGER: *Glastechn. Ber.*, 44 (1971) 11, p. 467
- 14) 下尾聰夫, 木村 弘, 河合正雄: *日本金属学会誌*, 36 (1972) 8, p. 723
- 15) H. O. MULFINGER: *J. Am. Cer. Soc.*, 49 (1966) 9, p. 462
- 16) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: *JISI*, 160 (1948), p. 261, 163 (1949), p. 397
- 17) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *Trans. met. Soc. AIME*, 215 (1959), p. 781
- 18) 三塚正志, 福田敬爾: *鉄と鋼*, 60 (1974) 14, p. 3
- 19) 化学工学便覧 (化学工学協会編) (1978) p. 246 [丸善]