

討 1 高炉内での Si の反応機構をめぐる問題点と課題

東北大学選鉱製錬研究所

徳田昌則

大谷正康

1. 銑鉄中 Si と高炉の低 Si 操業の意義

木炭高炉からコークス高炉への転換に際し、大問題であった銑中 S の上昇は、ねずみ銑製造を目標とすることで回避されていた⁽¹⁾。Si が高いとねずみ銑となり、S も低いという性質が炉熱判断に用いられた訳で、Si は当時より炉熱の尺度の役割を果たしていたことになる。このため、当時のパドル製鋼法の技術者達は高 Si 銑の処理に頭を痛めることとなり、予備脱珪プロセスが普及したといわれる⁽¹⁾。現在のわが国では、コストミニマムの追求はエネルギーミニマムへの指向を最重点とし、S の問題は二義的の意味をもつにすぎず、炉熱の尺度としての Si への関心が高い。高炉の低 Si 操業は当初は低燃料比操業の帰結として位置づけられ、現在でもその基本的性格は変わっていない。しかし、製鋼用銑を供給する高炉の操業方針が操業度や燃料比の面では多様化する中で、低 Si 化のみが一貫して追求される背景には、それが高炉の安定操業につながり、エネルギーミニマムの達成を容易にすると同時に、低 Si のみならず、溶銑の質の安定化の面でも製鋼側の要求に応え得るためであろう。こうして銑中 Si の制御のためには炉内における Si の反応機構が的確に把握されなければならない。以下、反応機構評価の変遷を概観し、問題点を整理して、今後の一層の解明への礎石としたい。

2. 高炉内での Si 移行機構評価の変遷

スラグ中の SiO_2 や溶銑中 Si の活量は 1950 年代までに Chipman を中心としたグループにより広範囲に測定され⁽²⁾、そのデータは現在でも広く採用されている。1960 年代に入ると高炉条件を意識してスラグ-メタル間反応による SiO_2 の還元速度が多くの研究者により測定された。しかし、その発端は脱硫との関連にあったことに注目する必要がある⁽³⁾。いずれにせよ、これらの結果は、高炉内の Si 移行に関連する現象の解釈に、スラグ-メタル反応を主体とする機構には問題のあることを示すものであった⁽⁷⁾。

たとえば、図 1 は溶銑中 Si および C 濃度とスラグ中 FeO 濃度の関係を $\log P_{\text{O}_2}$ と温度を両軸にとって示している。Si 1% を表わす線は 1680°C 以下では FeO:0.3% の線より P_{O_2} が小さく、これらのメタルとスラグを接触させれば Si は酸化されることを示す。通常の溶銑温度（図で 1550°C 以下）では 0.15% の Si も 0.5% の FeO を含むスラグにより酸化されることを示してあり、スラグメタル反応で通常の溶銑 Si を得ることは平衡論的に困難といえる。

一方、 SiO_2 を多く含むスラグを黒鉛るつぼ中で 1600°C 以上の高温に加熱するとフェームが発生し、それが SiO であることは古くより知られており、高炉下部での棚吊りの主因をこの SiO に求める研究もなされた⁽⁴⁾。また、フェロシリコン製錬ではこのフェームが大量に発生することは周知であった。コークスからの SiO が移行に一役買い得ることが推測され⁽⁵⁾、実験的に再現する試みもなされた⁽⁶⁾。

筆者らは、SiO 経由による Si 移行の問題を平衡論ならびに速度論の両面から系統的に検討し、スラグ-メタル反応よりもコークスを主要シリカ源とする SiO 経由の方をむしろ主要なパスとみなすべきことを提案した⁽⁷⁾。この提案は大型高炉の高速操業法の確立を目指して試行錯誤の状態にあった実操業の経験から検討され、また折良く進行中であった解体調査結果からも一定の裏付けを得ることとなり、炉内下

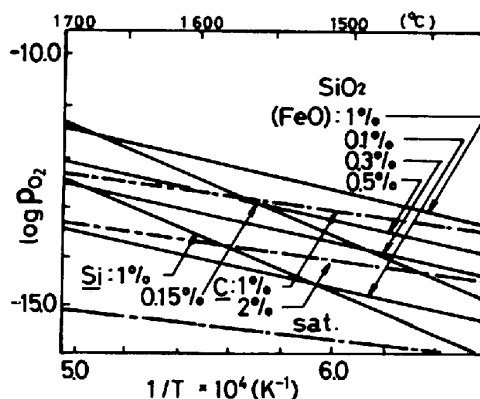


図1. 溶銑中% Si, %C とスラグ中% FeO の関係

部における気-液反応の重要性の認識が深められた。そして、SiOの発生とその溶鉄による吸収反応を軸にした制御モデル^{(8),(9)}などが一定の成果を得たことなどから、コークス灰分を主要な源とするSiOを介したSi移行説が有力になった。しかし、その後各社において多くの解体調査が精細に進められ、また低Si操業が普及するにしたがい、コークスを主要なSiO源とするSi移行機構には問題点も多いことが明らかになり、高炉内のSi移行機構を再検討すべき必要が生じてきた。

3. 問題点とその整理

従来指摘されている問題点を、網羅的に以下に列挙してみると、

- (1). 解体調査関連
 - ① 羽口部で%Siは高いが、羽口下部ではむしろ低下している。
 - ② 羽口近傍でスラグの塩基度が高い。それにもかかわらず、%Siの低いものがある。
 - ③ 羽口部で、コークス中の全SiO₂がSiOとなる訳ではなく、半分ほどは残留しており、SiCとなっている可能性もある。
- (2). 低Si操業関連
 - ① 出鉄の始めと終わりで%Siレベルがかなり異なるという現象を説明できない。
 - ② 原料が異なると%Siレベルが変わる。焼結鉱よりも、塊鉱+CaOの方がSiが高くなる。
 - ③ MgOは低Si化に効果があるが、その機構を説明できない。とくに、焼結鉱に入れた方が効果が大きい理由。
 - ④ 装入物分布や羽口バランスが良くとれていても、出鉄口毎に、同時出鉄ですら%Siレベルが異なる。
 - ⑤ 出鉄間隔を短かくすると、同一熱条件でも%Siが下る。
 - ⑥ 小型高炉では、何故低Si操業がやりにくいのか。
 - ⑦ 東大試験高炉の無灰分ピッチコークスによる操業でも、高い溶鉄Siが得られた¹²⁾。
- (3). 鋳物鉄吹製関連
 - ① %Si:2.6などは、コークス灰分中のSiO₂だけでは説明できない。
 - ② 鋳物鉄吹製時には、焼結鉱の塩基度を下げる。

これらの疑問に対して、① 装入原料の違いで%Siレベルが異なるのは、溶落ちレベルの違いによるのではないか。② 大型高炉では、(a) 炉体放散熱が小さい、(b) 一般に送風圧が高い(全圧が高い)、(c) 炉床断面に占めるレースウェー部の占有割合が小さい、などの解釈が成り立ち、コークス灰分由来のSiO説で十分との考えもある。

しかし、基本的にはつぎのような共通の問題意識があると考えられる。

- ① コークス-スラグの反応を中心とした、高温、高圧におけるSiO発生反応を解明し、コークス灰分とスラグからの各々の寄与を明らかにする必要がある。
- ② MgOの効果を解明すべきである。操業的には、スラグの低粘性をもたらすので、溶鉄温度の降下による低Si操業を期待できる。溶鉄温度の上昇が従来ほど%Siの上昇につながらないのもMgOの効果ではないか。

こうして、スラグによるSiO発生反応やそれに対するMgO添加効果を求める基礎実験が開始された。

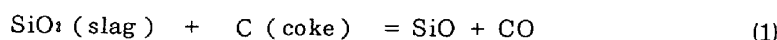
なお、高炉炉床部では、SiO経由によっても、スラグ-メタル反応を基礎にしても基本的にはほぼ平衡が達成されているとして、各炉の操業状態の特徴を把握できるとの結論を、多数の高炉操業結果の統計的解析より引き出した報告もなされている¹⁰⁾。これに対しては、① 出鉄期間中、%Siは変化しており反応が完結しているとはみなせない、② %Siと%Tiとは明確な相関があるが、%SiとMn、%Sとの相関は余りない。ということは、これらの反応機構の違いと、平衡からのずれを意味する。③ MgOの添加方法の違いにより、%Siが異なる現象を説明できない、④ 1ヶ月の平均値のデータを使用しており短期間の予測は原理的にできないのではないか、⑤ 多数の要因を組みこんだ統計解析であり、交絡の心配はないか、等々の疑問や批判も存在する。

しかし、装入物や融着帯の影響も加味した総合的判断が可能で、設計の指針が得られるという評価もなされており、このような解析の意義を明らかにする事も炉内反応機構解明の一つの課題となっている。

4. 基礎分野における二、三の新たな知見と今後の課題

i) スラグからのSiO発生反応の速度係数と反応界面積の評価

この反応の主体は、スラグとコークスとの接触による(1)式であり、



反応速度式は基本的には次式で表わされる。

$$J_{\text{SiO}} = kA_{\text{SiO}_2} - k'P_{\text{SiO}}P_{\text{CO}} \quad (2)$$

ここにk, k'は反応(1)の順方向および逆方向の速度係数, Aはスラグとコークスとの反応界面積である。第2項を無視して求めたkの温度依存性についてはいくつかの報告があり、図2に一括して示した。研究者により大きな喰い違いがみられる。反応条件とくに装置条件, 炭材の種類^{02, 03}の相違および反応界面積の評価方法に問題があると考えられる。

図によれば, MgOを含む系の速度係数は, 含まない系のそれよりも, 約1.5~2分の1低い値になっている。また, いずれの系においても, 1700°Cを境にして温度依存性が異なっており, 見掛けの活性化エネルギーは, 1700°Cより低温側で約90kcal/mol, 高温側では約180kcal/molとなり, とくに高温側での温度依存性が大きい。これには高温側で顕在化するような他の要因が交絡しているためと考えられるが, とくにスラグと炭材との接触状況の変化による有効反応面積の変化等が考えられる。

スラグ炭材との接触状況を両者のぬれ状態に着目して分類し、図3に模式的に示した。図3 aは「付着ぬれ」でスラグは球形を保持し, 接触面積は小さい。

「ぬれ」が進行すると, 図3 bの「浸漬ぬれ」の状態になり接触面積は2~4倍に拡大する。さらにぬれが顕著になった状態が図3 cの「拡張ぬれ」の状態です。スラグは炭材の全面を覆うように薄く広がっており, 接触面積は数倍から10数倍に拡大する。このように接触面積が大きく変われば, (2)式より明らかな如く, 総括のSiO発生速度は大きく異なり得る。実際に黒鉛をつぼとスラグの反応を観察すると, 接触状態が「拡張ぬれ」に変化する際にSiOの白煙が急激に発生し, それが持続することが観察される。

図2の各点は一部を除き, 凝固後のスラグ-黒鉛の接触状態が付着ぬれである場合に限り接触面積を評価し, 求めた値である。それに対し, ●と▲印の各点は拡張ぬれになった時点での値であり, 付着ぬれの場合よりも速度係数自身極めて大きく温度依存性がさらに高くなっている。その機構の解明は今後の課題であるが, 前述の高温ほどkの温度依存性が高くなったという結果にも「ぬれ」現象の影響が加わっている可能性を示唆するものといえよう。

ii) ぬれ性に及ぼす要因

スラグと黒鉛の反応によるSiO発生の総括速度が, 「ぬれ性」の変化に伴う反応界面積の拡大により, 同一温度で1桁以上も異なり得ることが明らかであり, 「ぬれ」現象の解明はSiO発生速度の定量化にとり大きな課題といえる。ここでは, 「ぬれ」に影響するいくつかの要因についての知見に触れる。

(a) SiC生成の影響 図3に示したように, スラグ-黒鉛界面に微量のSiCを加えると, ぬれが拡

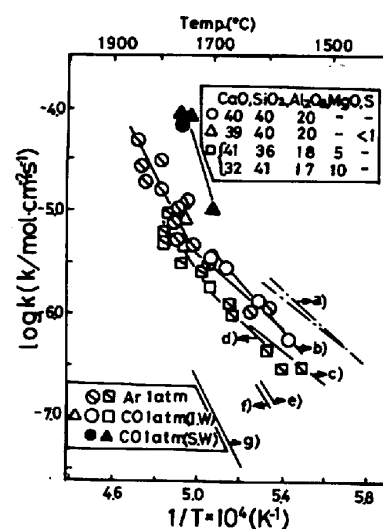


図2. スラグと黒鉛との反応によるSiO発生速度係数と温度の関係

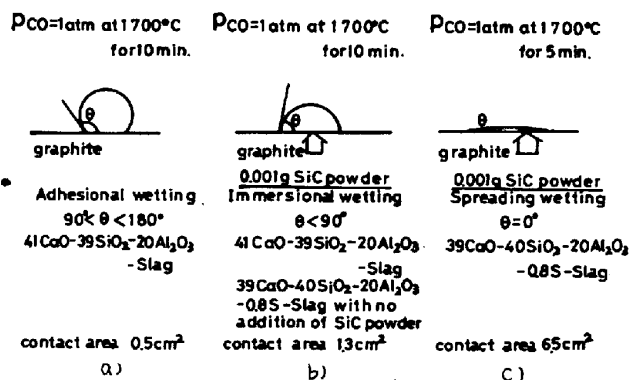


図3. スラグと黒鉛とのぬれ状態を示す模式図と各状態を与える条件の例

大する。温度の上昇，雰囲気中のCO分圧の低下，塩基度の減少など，SiC生成に有利な条件では「ぬれ」易くなる。

b) Sの影響 スラグ中にSが含まれるとスラグの表面張力が大きく低下する¹⁰⁾。表面張力の低下は「ぬれ」にとり有利な条件である。図4は，Sを含むスラグが黒鉛と接触した場合の各成分の経時変化を示す。1700℃では10minで，また1750℃では昇温直後より拡張ぬれが起こり，SiO₂成分の急激な減少とそれに伴うCaO，Al₂O₃成分の急増大が認められる。Sの変化はSiの変化に対してモル比で約1/20にすぎず，SiSとしての揮発は極めて少ないとみなすことができる。

c) MgOの影響 MgOは高温ではCより還元され，Mgが揮発する。この現象がSiO発生速度の低下に関与していると推定されるが，MgOの存在は「ぬれ」性にも影響を与える。図5はスラグを黒鉛と接触させAr雰囲気中で10分保持した後，凝固させた試料について接触面積を測定したものである。塩基度の影響が大きく，塩基度の高いほど，ぬれの拡大する温度が高温側へずれている。さらに，ほぼ同一塩基度に対してはMgOを含む系の方が，やはり高温側へずれている。

これはSを含む系についても同様であり，MgO添加は「ぬれ」を抑制する効果をもつとみなされる。

iii) 結論と今後の課題

スラグと黒鉛との反応の解析により，スラグからのSiO発生反応の特徴が明らかになった。すなわち，この反応の総括速度に対しては，速度係数はもちろん反応界面積も大きな支配要因となっており，特に後者はスラグ組成に応じたある臨界温度以上で急激に拡大するので総括速度は見掛け上極めて大きな温度依存性をもつことになる。

炉内での反応と結びつけて考えると，実質的には，ある臨界温度（1650～1750℃）以上の高温領域の存在割合を把握することが，SiO発生に対するスラグからの寄与を評価するのに決定的に重要であり，スラグの塩基度，SやMgOの含有量はこの臨界温度への影響を通してスラグからのSiO発生速度に大きな影響を及ぼすとみなすことができよう。

炉内でのSi移行に関する今後の課題としては， 1) 上述の知見の定量化 2) コークスとスラグとのSiO発生に対する寄与の定量的評価。 3) 炉内高温領域とメタルおよびスラグの流量分布の把握。 4) スラグによるSiO吸収反応の速度論 5) FeOおよびMnOのSiO発生速度およびメタル中Siの酸化還元挙動に及ぼす影響。等が考えられる。

文献 (1) L. Beck (中沢護人訳) : 「鉄の歴史」IV(1), PP127～129, 282～285. (たたら書房) (2) J. Chipman : Steelmaking, The Chipman Conference, (1965), P. 3. MIT Press (3) R. G. Ward and K. A. Salmon : JISI, 179 (1960) P. 393 (4) 児玉, 重見, 堀尾, 高橋, : 鉄と鋼, 50 (1964) P. 362 (5) J. Cordier : (2)と同じ, P. 219. (6) 金, 上田, 館, : 鉄と鋼, 51 (1965) P. 703 (7) 徳田, 榎谷, 大谷, : 鉄と鋼, 58 (1972) P. 219 (8) 羽田野, 山岡, 山県, : 鉄と鋼, 62 (1976), S. 391 (9) 榎谷, 田口, 高田, 岡部 : 鉄と鋼, 63 (1977) P. 1791 (10) 東京大学生産技術研究所, 鉄鋼研究室 : 試験溶鋸炉第29次操業報告書 1981年7月 (11) 田村, 斧, 西田 : 鉄と鋼, 67 (1981) P. 2635 (12) 角戸, 榎谷, 岡部 : 学振54委資料(反速-99 (1980), 反速-106 (1981)) (13) 海老沢幸弘 : 東北大学修士論文 1982. 3 (14) R. E. Boni and G. Derge : J. Metals, 8 (1956) P. 53

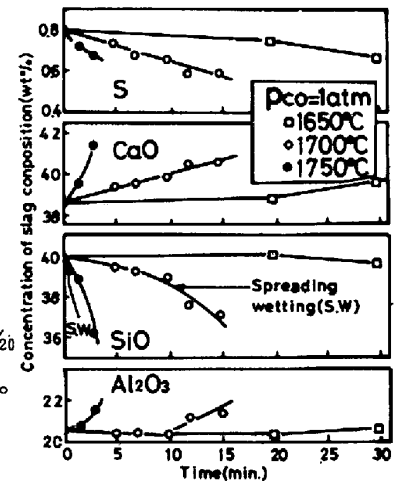


図4. Sを含むスラグの黒鉛との反応による成分変化

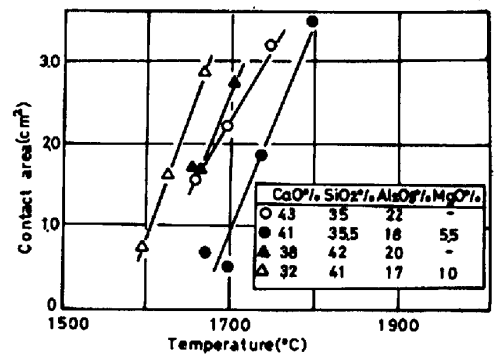


図5. 接触面積-「ぬれ」に及ぼすMgOの効果