

© 1982 ISIJ

論 文

溶銑，溶融スラグの酸素ポテンシャルと反応の親和力による高炉内反応の解析

永田 和宏*・榎谷 暢男*²・角戸 三男*³・後藤 和弘*⁴

Oxygen Potentials in Liquid Pig Iron and Slag and Analysis of Reactions in Blast Furnace by Means of Affinities in the Reactions

Kazuhiro NAGATA, Nobuo TSUCHIYA, Mitsuo SUMITO, and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

Chemical affinities of the transfer reactions of Si, Mn, S, and Fe between slag and pig iron in the blast furnace (A_{SiO_2} , A_{MnO} , A_S and A_{FeO}) were calculated from oxygen potential (P_{O_2}) and temperature of slag and pig iron and their compositions. The P_{O_2} and temperatures were measured by using oxygen concentration cells for slag and pig iron during tapping from the furnace. The following results were obtained; 1) P_{O_2} in pig iron was larger than that in equilibrium with C and CO gas and thus, oxygen in pig iron was supersaturated. 2) P_{O_2} in slag was one order of magnitude larger than that in pig iron. This P_{O_2} was equal to that in equilibrium with pig iron and FeO in slag. 3) Because $A_{SiO_2} < 0$ and $A_S < 0$, SiO₂ in slag could not be reduced and pig iron could not be desulfurized by slag. Because $A_{MnO} \approx 0$, Mn and MnO in slag would be in equilibrium. 4) The magnitude of A_{SiO_2} depended on the characteristics of each of the three blast furnaces examined. 5) The content of FeO in slag could be estimated from P_{O_2} and temperature in slag by using oxygen concentration cells for slag.

1. 緒 言

高炉内，特に滴下帯以下で起きている種々の化学反応の生起場所は現在でも明確にはわかっていないが，近年行われた高炉解体調査¹⁾，操業中の高炉からの試料採取²⁾，操業データ解析^{3)~5)}，さらに実験室的研究などの結果^{6)~8)}に基づいて，炉内高温部での Si, Mn および S の関与する化学反応の経路の推定が行われている。榎谷ら⁹⁾はこれらの反応経路を次のように推定している。

1) 溶銑中への Si の移行反応は炉床のスラグ，銑鉄浴よりも上部の領域，特に羽ロレースウェイ付近からボッシュにわたる領域で SiO ガスを媒介として進行する。
2) スラグ中 MnO の還元反応と溶銑の脱硫反応は炉床湯だまりのスラグ浴内を溶銑粒が滴下する過程でスラグ-メタル反応により起こる。彼らはこの推定に基づき，高炉から排出される溶銑と溶融スラグの分配比の変動が炉内のどの領域の状態変化に対応しているかを考察し，炉熱，炉況判定指数を導入した。これらの指数は実際の分配比を炉内の温度と酸素ポテンシャル (P_{O_2}) から熱力学的に計算される平衡分配比で割った値である。そして

これらの指数を用いて高炉内の状態の解析を行った。

榎谷らは平衡分配比を計算するにあたり炉床湯だまりの温度を排出された溶銑の温度の測定値で代表させ， P_{O_2} は $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ 反応平衡を仮定して計算した。このとき CO 分圧は送風圧から換算される値を用い，C の活量を 1 とした。しかし炉内の反応状態や反応経路をさらに的確に把握するためには炉内高温部のおおの場所での温度と P_{O_2} を知らねばならない。それにより炉熱，炉況指数の絶対値を評価できるし，炉内の反応状態を検討することができる。この場合，反応の化学親和力を用いて論ずる方が反応の平衡からのずれをよりの確に表現できる。

このように炉内の温度と P_{O_2} は炉内状況に関する重要な情報を与えるが，現状では直接測定することは困難である。そこで本研究では高炉から排出された直後の溶銑と溶融スラグの温度と P_{O_2} を酸素センサーで測定した。これらの値と，溶銑，溶融スラグの化学成分からスラグ-メタル間の分配反応の化学親和力を計算し，炉内反応状態の解析を行った。

また，酸素センサーは現場で迅速に溶銑や溶融スラグ

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 3 月 16 日受付 (Received Mar. 16, 1982)

* 東京工業大学 工博 (Tokyo Institute of Technology)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*⁴ 東京工業大学 Ph. D. 工博 (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

の P_{O_2} を電圧で得られるので、これをスラグ中の FeO モニターとして使う可能性を検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に酸素センサーの構造を示す。a) は溶銑用、b) は溶融スラグ用である。このスラグ用センサーは川上ら⁹⁾と永田ら¹⁰⁾が転炉で使用したものと同型である。固体電解質は ZrO_2-9 モル %MgO 固溶体の一端閉管で、参照極用に $Cr-Cr_2O_3$ 混合粉末を詰めた。試料側電極は溶銑用の場合溶銑であり、スラグ用は電解質先端部に巻いた白金電極である。测温は石英細管内に封じた Pt-Pt-13%Rh 熱電対で行った。石英管は銑鉄による還元を防ぐため表面を Al_2O_3 でコーティングした。スラグ用の場合は電解質管内の温度上昇の遅れを補正するためにもう一対の熱電対を入れた。電解質と熱電対はセメントの台に固定し、さらに紙パイプの一端に固定した。このプローブを約 3 m の鉄製ホルダーの先端に装着し、センサーの先端約 10 cm を溶銑やスラグ中に手作業で浸漬した。溶銑用センサーは 30 s、スラグ用は 60 s 浸漬した。ホルダーと記録計の間は約 15 m の同軸ケーブルで連結されており、電池と 2 つの熱電対の起電力を 3 ペン式自動記録計で同時に記録した。

実験は川崎製鉄株式会社千葉製鉄所の第 2、第 3 および第 5 高炉で 1979 年 10 月から 1981 年 11 月にわたって行った。出銑開始の 15 min 後から 15 min 間隔で

スキマー通過直後の溶銑の P_{O_2} と温度を測定し、スラグが流出した 10 min 後からは 7 min から 8 min 間隔で溶銑とスラグの測定をスキマーの直前で行った。両者のセンサーによる測定ごとにただちに溶銑とスラグの試料を採取し、蛍光 X 線で分析した。スラグは磁選により粒鉄を除いた。

3. 実験結果

Fig. 2 に溶銑用センサーの電池と熱電対の起電力変化の一例を示す。温度は数 s で一定となつたが電池の起電力は安定するのに約 20 s かかった。Fig. 3 はスラグ用センサーの起電力変化である。電解質内外の温度が近づき安定するのに約 20 s、電池の起電力が安定するのに約 30 s かかった。36 回の出銑に対し溶銑用 288 本、スラグ用 194 本の酸素センサーを用い、成功率はそれぞれ 94% と 36% であつた。スラグ用センサーの成功率が低いのはスラグ中に浮遊している粒鉄が白金電極に付着し、断線や急激な起電力低下を生じたためである。

電池の起電力と温度から P_{O_2} を計算する式を以下に示す。溶銑の P_{O_2} は 10^{-14} atm 程度であり固体電解質中の部分電子伝導の寄与を考慮しなければならない¹¹⁾。

$$P_{O_2} = [(P_e^{1/4} + P_{O_2,ref}^{1/4}) \exp(EF/RT) - P_e^{1/4}]^4 \dots\dots\dots (1)$$

E は電池の起電力 (V)、 F はファラデー定数、 R はガス定数、 T は絶対温度である。 P_e は部分電子伝導度パラメータ¹²⁾、 $P_{O_2,ref}$ は $Cr-Cr_2O_3$ 参照極の平衡 P_{O_2} である⁹⁾。

$$P_e = \exp(-171300/T + 56.23) \dots\dots\dots (2)$$

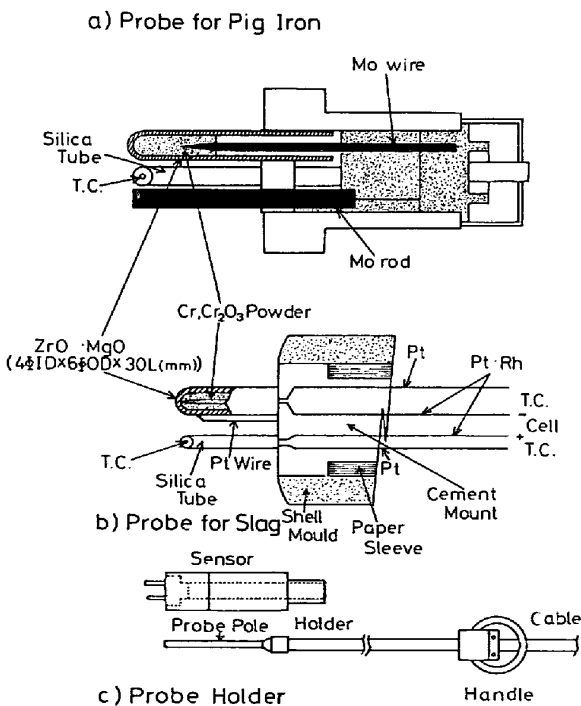


Fig. 1. Construction of oxygen sensors for pig iron and slag.

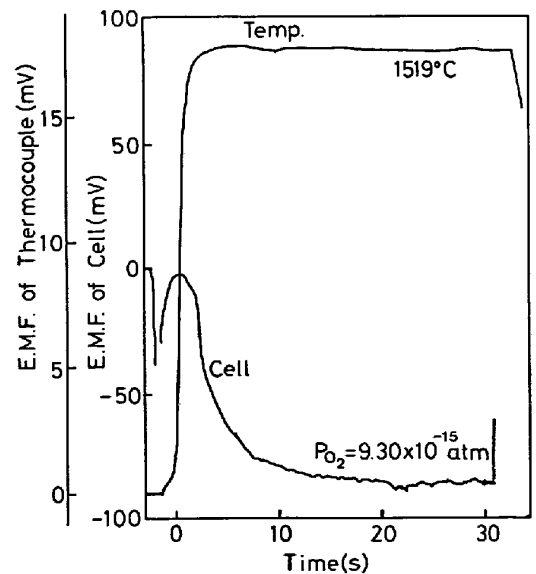


Fig. 2. Profiles of the electromotive forces of oxygen sensor for pig iron.

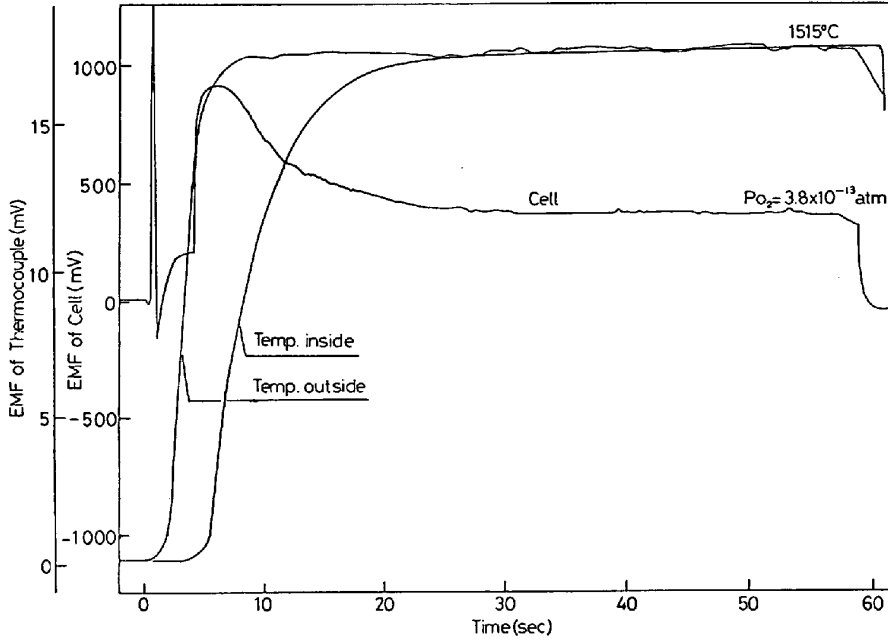


Fig. 3. Profiles of the electromotive forces of oxygen sensor for slag.

$$P_{O_2,ref} = \exp(-90900/T + 20.61) \dots\dots\dots (3)$$

スラグの P_{O_2} は 10^{-13} atm 程度で部分電子伝導の寄与は無視できるが, スラグの温度変動に対する電解質管内の温度の応答に遅れを生ずることがある. したがって測定起電力に電解質管内外の温度差による熱起電力を補正した.

$$P_{O_2} = P_{O_2,ref}^{T_r/T} \exp\left[\frac{4F}{RT}\{E - \alpha(T - T_r)\} - (\mu_{O_2} - \mu_{O_2,ref})/RT\right] \dots\dots\dots (4)$$

ここで T_r は電解質管内の絶対温度, α は電解質と白金線を含めた見かけのジーベック係数で 9.5×10^{-5} V·K⁻¹ である¹⁰⁾. μ_{O_2} は酸素ガスの標準化学ポテンシャルである¹⁰⁾.

$$\mu_{O_2} = -48.23T - 0.00464T^2 + H_{O_2}^{298.16} \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 4 には出銑開始から終了までの溶銑とスラグの

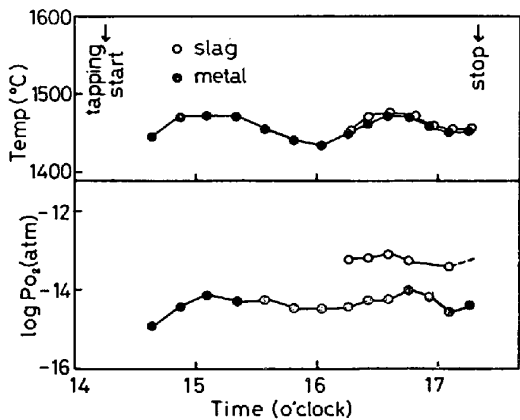


Fig. 4. Change of P_{O_2} and temperatures in pig iron and slag during tapping.

温度と P_{O_2} の変化の一例を示す. 3時間の出銑に対しスラグは 2h 後に流れ出している. 一般に出銑直後の溶銑, 出滓直後のスラグの温度は低く, 湯道の残留物の影響と考えられる. 全実験を通じた溶銑とスラグの温度と P_{O_2} および送風圧から計算される P_{O_2} , 溶銑中の Si 濃度を図 5 に示す. 送風圧から計算される P_{O_2} はコークスと CO ガスの平衡を仮定している³⁾.

$$P_{O_2} = P_{CO}^2 \exp(-26870/T - 21.08) \dots\dots\dots (6)$$

$$P_{CO} = 1 + 0.967P + 0.192(H - 0.75) \dots\dots\dots (7)$$

ここで P は送風ゲージ圧 (kg/cm²), H は羽口と出銑口間の距離 (m) である.

第 2 高炉の 10 月 3 日と 4 日は高 Si 銑操業で温度は高目である. 第 3 高炉の 9 月 12 日と 13 日は低 Si 銑操業で温度は低目である. 第 5 高炉の測定が実施された時期はいずれも装入物降下に異常があり, 1 月下旬, 6 月中旬, 8 月上旬に発生した 1m 以上の大スリップはそれぞれ 10, 13, 16 回, 1m 以下の小スリップは 20, 44, 40 回であった.

スラグの温度は本測定では溶銑の温度と等しいか少し低目であり, スラグの流出と共に溶銑の温度上昇が見られた.

P_{O_2} はスラグ, 溶銑, C-CO 平衡 P_{O_2} の順にだいたい 10^{-13} , 10^{-14} , 4×10^{-15} atm となっている. しかし第 5 高炉の炉況不調な時期は溶銑と C-CO 平衡 P_{O_2} は一致している. この傾向は溶銑中に C-CO 平衡 O 濃度より過飽和に O が溶解していることを示している. またさらに細かく見ると, 溶銑中 Si 濃度が高いほど溶銑

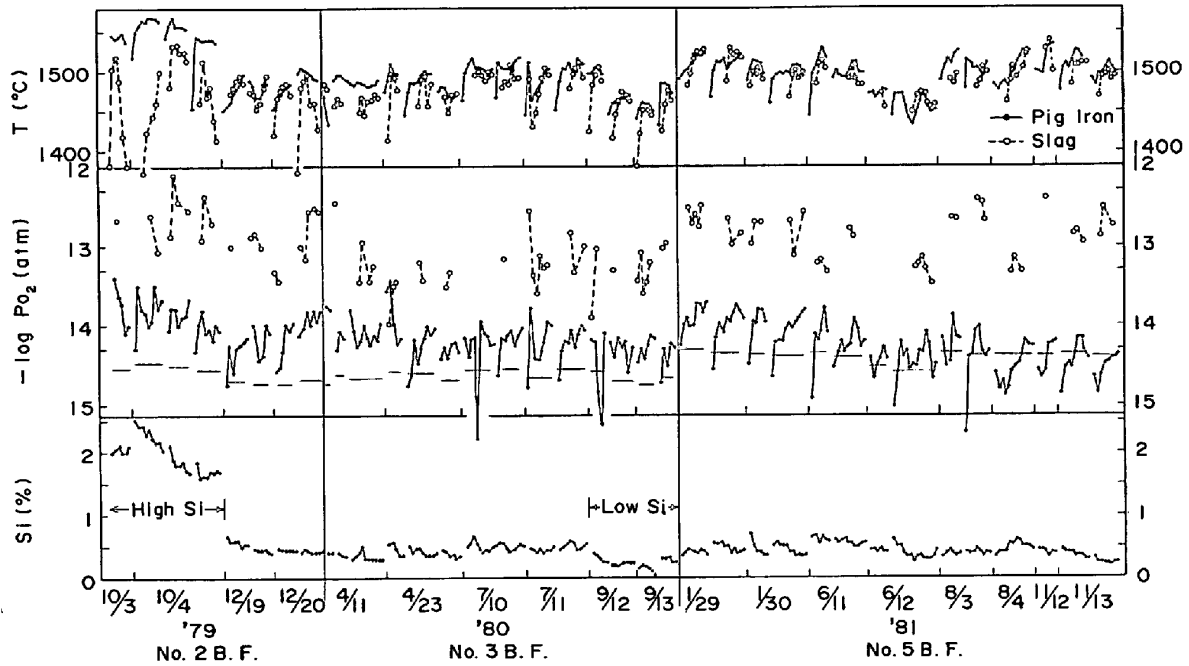


Fig. 5. Change of P_{O_2} and temperatures in pig iron and slag, P_{O_2} in equilibrium with C and CO (horizontal line), and \underline{Si} content in three blast furnace during long period.

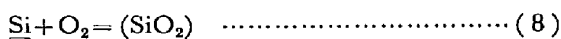
の P_{O_2} も高いことがわかる。

スラグの P_{O_2} は操業の安定していた第3高炉では低く、また溶鉄の P_{O_2} との比も小さい。一方第5高炉の炉況不調な時期はスラグの P_{O_2} が高く不安定で、溶鉄の P_{O_2} との比も大きい。

4. 考 察

4.1 炉内反応の化学親和力の計算

溶鉄と熔融スラグ間の Si の分配反応



の化学親和力 A_{SiO_2} は次式で表される。

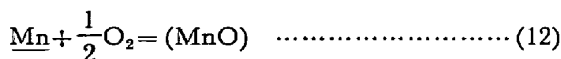
$$A_{SiO_2} = A_{SiO_2}^\circ - RT \ln (a_{SiO_2} / f_{Si} [\%Si] P_{O_2}) \quad (9)$$

ここで $A_{SiO_2}^\circ$ は標準化学親和力で反応の標準自由エネルギー変化の符号を変えた値に等しい。 $A > 0$ のとき反応は右へ進み、 $A < 0$ のとき左へ、 $A = 0$ で平衡状態を表す。 f_{Si} は Si の活量係数、 a_{SiO_2} は SiO_2 の活量である。

$$\log f_{Si} = 0.18[\%C] + 0.11[\%Si] \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\log a_{SiO_2} = 0.035 \left\{ (\%SiO_2) - (\%CaO) - \frac{1}{2}(\%Al_2O_3) - \frac{1}{3}(\%MgO) \right\} - 10^{-3}T + 1.211 \quad \dots\dots\dots (11)$$

以下同様な式を作ることができる。



$$A_{MnO} = A_{MnO}^\circ - RT \ln (a_{MnO} / f_{Mn} [\%Mn] P_{O_2}^{1/2}) \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\log f_{Mn} = -0.07[\%C] - 0.017[\%Si] \quad \dots\dots (14)$$

$$a_{MnO} = 10^{-3}(\%MnO) [5.9\%CaO + 1.4(\%MgO)] / (\%SiO_2) + 1.6 \quad \dots\dots\dots (15)$$

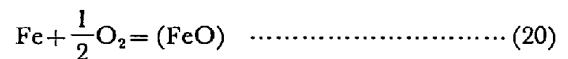
$$\underline{S} = (S) \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$A_S = A_{1/2S_2}^\circ - \frac{1}{2}RT \ln P_{O_2} + RT \ln C_S - RT \ln \{ (\%S) / f_S [\%S] \} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\log f_S = 0.11[\%C] - 0.026[\%Mn] + 0.063[\%Si] \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\log C_S = 1.35 \{ 1.79(\%CaO) + 1.24(\%MgO) \} / \{ 1.66(\%SiO_2) + 0.33(\%Al_2O_3) \} - 6911/T - 1.649 \quad \dots\dots (19)$$

C_S は sulfide capacity である。



$$A_{FeO} = A_{FeO}^\circ - RT \ln \{ \gamma_{FeO} (\%FeO) / a_{Fe} P_{O_2}^{1/2} \} \quad \dots\dots\dots (21)$$

FeO の活量係数は $(CaO + MnO + MgO) - FeO - (SiO_2 + P_2O_5)$ 系¹⁴⁾ および $CaO - SiO_2 - FeO$ 系¹⁵⁾ の活量から $CaO/SiO_2 = 1$ で $\gamma_{FeO} = 0.0212$ とした。また Fe の活量は Fe-C 系の活量¹⁵⁾ から

$$a_{Fe} = 1.0344 - 0.0781[\%C] \quad \dots\dots\dots (22)$$

とした。1450 から 1550°C、3 から 5% C の範囲で成立つ。

標準化学親和力はそれぞれ次式で表される。

$$A_{SiO_2}^\circ = 196\,270 - 52.82T \dots\dots\dots (23)$$

$$A_{MnO}^\circ = 96\,376 - 28.82T \dots\dots\dots (24)$$

$$A_{1/2S_2}^\circ = -32\,280 + 5.6T \dots\dots\dots (25)$$

$$A_{FeO}^\circ = 56\,900 - 11.82T^{15)} \dots\dots\dots (26)$$

FeO 以外の熱力学的数値は 樋谷ら³⁾ の論文から引用した。

A_{SiO_2} , A_{MnO} , A_S , A_{FeO} は溶銑の P_{O_2} と温度を用いるとそれぞれ約 2, 0, -3, -6(kcal/mol) で、スラグの値ではそれぞれ 10, 5, -10, 0(kcal/mol) 程度となる。したがって少なくとも Si, Mn は酸化, S は復硫, FeO は還元方向にあることがわかる。スラグ-溶銑間の酸素の移行反応がスラグ中の拡散に律速されるとすると界面の P_{O_2} と温度は溶銑の値を用いる方が合理的である。一方、次節で考察するように、FeO は融着帯での溶融滴下時にすでに炉床部のスラグ中の FeO 濃度にまで還元されているのでスラグ-溶銑界面で還元される割合は小さい。したがって A_{FeO} はスラグの P_{O_2} と温度を用いる方が実際の反応をよりの確に表すであろう。

Fig. 6 には溶銑の値から計算した A_{SiO_2} , A_S , A_{MnO} を、Fig. 7 にはスラグの値を用いた A_{FeO} を示した。

A に含まれる誤差はおもに A° にあり ± 3 kcal/mol O_2 である。ゆえに A の符号は 0 に近い場合明確にできないが相対的の大きさは評価できる。たとえば、 A_{SiO_2} の値は高 Si 操業や低 Si 操業などで操業条件が大きく変わつても、炉況が安定している時は各高炉により決まつた値を持つていることがわかる。また炉況が不調な場合は負の方向に変化している。このように A_{SiO_2} は高炉の炉況判断の一つの目安になる。

4.2 反応の化学親和力による炉内反応状態の解析

炉内反応の機構は複雑であり A の符号だけからそれを解析することはできない。A の符号は反応の方向を示

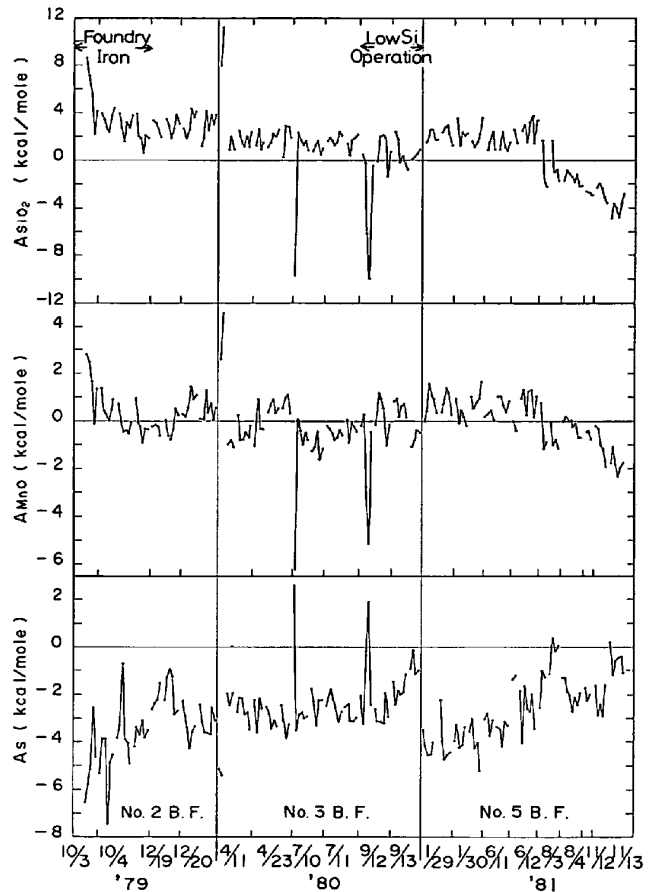


Fig. 6. Chemical affinities of the transfer reactions of Si, Mn and S between slag and pig iron calculated from P_{O_2} and temperature in pig iron.

し、その絶対値は反応の駆動力の大きさを示すが、反応の速度や律速段階は表さない。ここでは他の炉内反応に関する知見を加え、炉内反応機構を推定してみる。

Table 1 に反応の化学親和力の符号、炉内反応とその生起場所を示した。この表に関して以下に説明する。

4.2.1 A_{SiO_2} と Si の挙動

滴下帯でのガス-溶銑界面では、コークス中灰分の SiO_2 から発生した SiO ガスが溶銑中 C で還元され Si

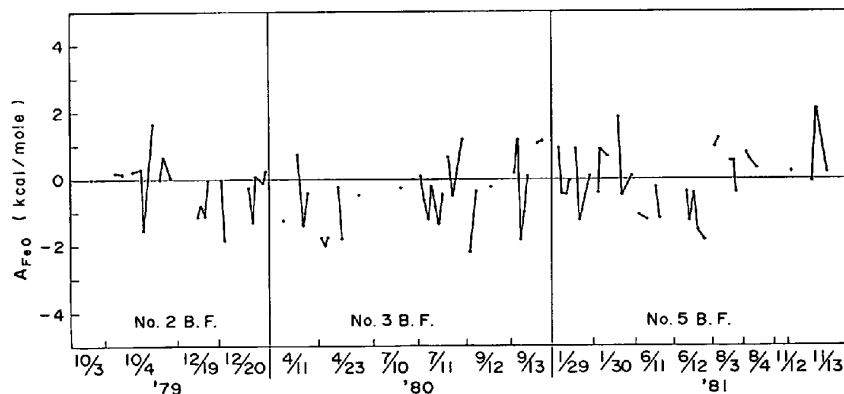


Fig. 7. Chemical affinities of the transfer reaction of Fe between slag and pig iron, calculated from P_{O_2} and temperature in slag.

Table 1. Chemical affinities of reactions and estimation of the reaction sites in blast furnace.

Affinity	Reaction sites	Reaction equation
$A_{SiO_2} > 0$	Bosh	$SiO(g) + C = Si + CO(g)$
$A_S < 0$	Bosh	$(1/2)S_2(g) = S$
$A_{MnO} = 0$	Hearth	$Si + 2(MnO) = 2Mn + (SiO_2)$
$A_{FeO} = 0$	Belly	$(FeO) + C = Fe(s) + CO(g)$

が溶鉄に移行する⁶⁾⁷⁾。融着帯直下から羽口レベルに向かつて温度が上昇するので P_{O_2} が高くなり、羽口レベルで \underline{Si} 濃度は数%に達する。その後、溶鉄が羽口下部のスラグ層を通過する際に \underline{Si} の酸化が起こり濃度が低下する。したがって、スラグ-メタル界面で \underline{Si} の酸化が十分進行しない場合 $A_{SiO_2} > 0$ となる。また滴下帯での気相の P_{O_2} が高く SiO が SiO_2 に酸化される場合は溶鉄中 \underline{Si} が少なく SiO_2 がスラグに入るので $A_{SiO_2} < 0$ となる。第5高炉の8月と11月の操業はこのような状況にあつた可能性がある。

4.2.2 A_S と S の挙動

滴下帯での気相による脱硫の可能性は樋谷ら⁶⁾ が検討している。それによると、高炉内の脱硫反応には気相中の Mg , K などの気体状金属が重要な役割を果たしており、炉内に装入されたSの一部は CS_2 , S_2 など気体化合物として炉内を循環していると考えられている。

ここで A_S が負符号を持つ、つまり炉床部に達した時点で反応は脱硫ではなくむしろ復硫する方向にある理由を考える。いまスラグとメタルの液滴が滴下帯を流下する過程を想定する。この領域でのスラグ中のSの濃度と平衡する P_{O_2} を計算する。

$$\log P_{S_2} = 2 \log (\%S) + \log P_{O_2} - 2 \log C_S \dots (27)$$

ここで C_S は (19) 式で与えられる。 P_{O_2} をスラグの実測値程度の 5×10^{-14} atm とし、通常の高炉スラグには (S) が 0.7% 程度含まれること、さらにスラグの組成を 43 CaO-36 SiO₂-14 Al₂O₃-7MgO(重量%) と仮定する。 P_{S_2} は、1700 K で 2×10^{-6} atm、1800 K で 6×10^{-7} atm である。上記温度は融着帯と炉床に狭まれた領域、つまり滴下帯の温度に相当すると考えてよい。すなわち 1% の (S) を含むスラグと平衡する S_2 分圧は 10^{-7} atm 程度になる。一方、高炉羽口付近で発生するガス中の S_2 分圧は 10^{-5} atm と計算されている⁸⁾。この点を考慮すると滴下帯で 10^{-5} atm から 10^{-7} atm に減少する分に相当するガス中のSがスラグに吸収される可能性がある。すなわちこの領域でガスからスラグにSが移動することが平衡論的に許される。したがって、ガスからスラグへのSの吸収がメタルのそれに比較して十

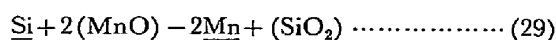
分速いならばメタルへのSの吸収は少なくなり、この領域ですでに A_S が負になる状態に達することは十分考えられる。このときガス中の S_2 と平衡する鉄中の \underline{S} 濃度は (18) と (25) 式から計算される。

$$\log [\%S] = \frac{1}{2} \log P_{S_2} - 0.11 [\%C] + 7056/T - 1.22 \dots (28)$$

ここで $[\%C] = 4.5$, $P_{S_2} = 10^{-7}$ atm と仮定すると、 $[\%S]$ は 1700 K で 0.09, 1800 K で 0.05 である。さらに炉況に乱れを生じ P_{O_2} が増大した場合はスラグ中 (S) 濃度が低下する。いま $P_{S_2} = 10^{-5}$ atm, $(\%S) = 0.5$ とし、(27)式を用いて平衡する P_{O_2} を計算すると、1700 K で 5.8×10^{-13} atm, 1800 K で 1.6×10^{-12} atm となる。この P_{O_2} はスラグ中 FeO が還元されず 1% 程度含まれる場合に相当する。したがって炉況不調でスリップや生鉄降下等が生じた場合は平衡論的にスラグ中 ($\%S$) が小さくなり、吸収されずにガス中に残つたSはメタルに移行する。この場合は A_S はより正の方にずれることになる。第5高炉の6月、8月、11月の結果は A_S がより正の方にずれており、スラグ中の P_{O_2} も高目になつている。

4.2.3 A_{MnO} と Mn の挙動

Mn は鉱石中に含まれているので、スラグ中に溶解した MnO は融着帯で溶融滴下する際に還元され溶鉄中に入る場合と、炉床部に溜つたスラグ層を溶鉄が通過する際に溶鉄中に移行する場合が考えられる。まず前者の場合について溶鉄中に溶解し得る Mn 濃度を平衡論的に計算する。溶融滴下の際のスラグの P_{O_2} をスラグ中の FeO と溶鉄の平衡関係から (21), (22), (26) 式を用いて計算する。 $(\%FeO) = 0.6^{16)}$, $(\%C) = 3^{16)}$, 温度 1700 K とすると $P_{O_2} = 9 \times 10^{-14}$ atm となる。この P_{O_2} と平衡する溶鉄中の Mn 濃度は (13), (14), (15), (24) 式から計算される。スラグの組成を 45 CaO-35 SiO₂-10MgO-10Al₂O₃ とし、 $(\%MnO) = 1$, $[\%Si] = 0$ と仮定すると $[\%Mn] = 0.06$ となる。この値は炉床部の溶鉄中の濃度約 0.5% と比較して非常に小さい。すなわち溶融滴下の際、スラグ中の MnO はほとんど還元されない。結局、MnO は炉床部のスラグ層を P_{O_2} の低い溶鉄粒が通過する際に、スラグ-メタル界面で \underline{Si} により還元されると考えられる。



この反応の化学親和力 $A_{SiO_2} - 2A_{MnO}$ を図8に示す。多少ばらつきはあるが符号は正であり \underline{Si} の酸化とスラグ中の MnO の還元が進行する。一方、Fig. 6 で明らかのように、 $A_{SiO_2} > 0$ の場合でも $A_{MnO} = 0$ である。 \underline{Si}

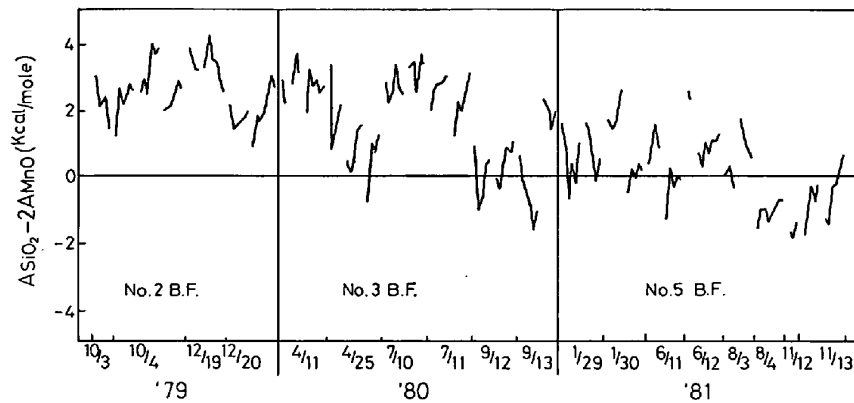


Fig. 8. Chemical affinities of the reaction of $\text{Si} + 2(\text{MnO}) = 2\text{Mn} + (\text{SiO}_2)$.

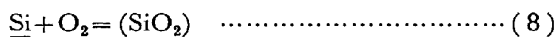
の酸化と (MnO) の還元がスラグ-メタル界面で(29)式によつてのみ起こるとすると、 $A_{\text{MnO}}=0$ 、すなわち Mn -(MnO)の平衡が達成されているとき、同時に Si -(SiO_2)も平衡になつており、 $A_{\text{SiO}_2}=0$ となるはずである。 $A_{\text{SiO}_2} > 0$ ということは、(29)式以外の反応でも (MnO) が還元されていることを意味する。すなわち溶鉄中の C でも還元され溶銑の P_{O_2} と平衡する値まで反応が進行することが考えられる。

4.2.4 A_{FeO} とスラグ中 FeO の挙動

鉍石が溶融滴下する際、 C によりスラグ中の FeO が還元され鉄が析出する。この時、スラグ中の FeO 濃度は 0.3 から 0.6% 程度となる¹⁶⁾。この値は炉床部におけるスラグ中の FeO 濃度に近い。すなわち滴下帯ではスラグ中の FeO はほとんど還元されない。一方、 $A_{\text{FeO}}=0$ より溶鉄とスラグ中の FeO は平衡近傍にあり、この関係は炉況不調でスリップや生鉍降下等が生じスラグ中の FeO 濃度が増大した場合でも成立つている。ゆえに、スラグ中の FeO 濃度は溶融滴下時に一定になつてしまい、炉床部のスラグ-メタル間で FeO が還元される割合は小さいと考えられる。

4.3 反応の親和力と炉熱，炉況指数の関係

ここでは榎谷ら³⁾が提案した炉熱，炉況指数の物理的意味を考察する。次の反応を考える。



分配比、 L_{Si} は $a_{\text{Si}}/a_{\text{SiO}_2}$ で定義されるので、反応の化学親和力(9)は次式のように表される。

$$A_{\text{SiO}_2} = A_{\text{SiO}_2}^\circ + RT \ln(L_{\text{Si}} \cdot P_{\text{O}_2}) \dots\dots\dots (30)$$

平衡では $A_{\text{SiO}_2}=0$ なので、 $A_{\text{SiO}_2}^\circ = -RT \ln(L_{\text{Si}}^\circ \cdot P_{\text{O}_2}^\circ)$ である。 L_{Si}° は平衡での分配比で炉内のある基準になる $P_{\text{O}_2}^\circ$ と温度を用いて計算される。ここで、炉内で選択し得る基準 P_{O_2} は複数存在するが、本報では銑鉄中の実測値としての P_{O_2} を採用することにすると、炉熱指数、 R_{Si} は $(L_{\text{Si}}/L_{\text{Si}}^\circ) \times 100$ で定義されるので、反応の親和

力 A_{TiO_2} と次式で関係づけられる。

$$A_{\text{SiO}_2} = RT \ln(R_{\text{Si}}/100) \dots\dots\dots (31)$$

同様に炉況指数は A_{MnO} 、 A_{S} と関係づけられる。

$$A_{\text{MnO}} = RT \ln(R_{\text{Mn}}/100) \dots\dots\dots (32)$$

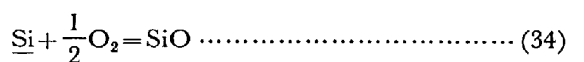
$$A_{\text{S}} = -RT \ln(R_{\text{S}}/100) \dots\dots\dots (33)$$

したがつて、 $R=100$ のとき平衡、 $R>100$ のとき Si や Mn は酸化方向に、硫黄は復硫する方向にある。 $R<100$ のときはこの逆を意味する。ゆえに、炉内の実際の P_{O_2} と温度を用いた場合、炉熱，炉況指数は反応の化学親和力と同様炉内化学反応の非平衡状態の大きさを表す尺度となる。

高炉が安定に操業されている場合は Fig. 6 から明らかのように $A_{\text{SiO}_2}>0$ 、 $A_{\text{MnO}}=0$ 、 $A_{\text{S}}<0$ であり、 $P_{\text{O}_2}(\text{slag})/P_{\text{O}_2}(\text{metal})$ 比も小さい。この事は炉熱，炉況指数が $R_{\text{Si}}>100$ 、 $R_{\text{Mn}}=100$ 、 $R_{\text{S}}>100$ であつて FeO 濃度が小さいことに相当する。

4.4 溶銑中の過飽和溶解酸素について

Fig. 5 より溶銑中の P_{O_2} は C - CO と平衡する P_{O_2} より大きく酸素が過飽和に溶解していることがわかる。ここではこの原因を考察する。1つの可能性は融着帯からの溶融滴下する際、溶鉄が C を吸収するが、この時 $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ 反応が遅いため溶鉄中 O が過飽和に残留する場合である。もう1つの可能性は滴下帯で SiO ガスが溶銑中の C で還元され Si が溶銑中に入る際、解離した O の一部も溶銑に溶解する場合である。この過飽和の大きさをさらに詳細に検討してみると、溶銑中 Si が多い時溶銑の P_{O_2} も高い。いま、羽ロレベルでの Si - SiO と平衡する P_{O_2} を求めてみる。



$$\Delta G^\circ = -7500 - 5.61T^{15)} \dots\dots\dots (35)$$

SiO の分圧は 1×10^{-2} から 1×10^{-3} と計算されている⁷⁾。また Si 濃度を 3%、 C 濃度を 4.5% とし、 Si

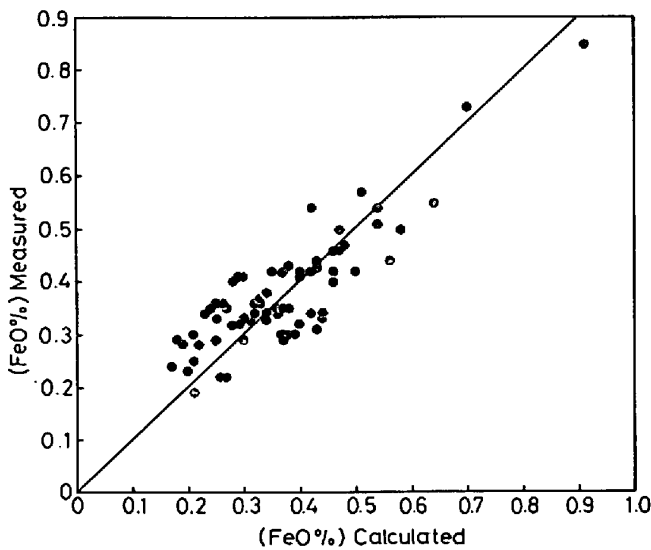


Fig. 9. Comparison of the measured and calculated (%FeO) in slag.

の活量係数を(10)式で与えると、1800 K で P_{O_2} は 3×10^{-12} から 3×10^{-14} atm となる。この値は溶銑の P_{O_2} の実測値より大きく、滴下帯、特に羽口レベルで溶銑の P_{O_2} を高めている可能性がある。 P_{SiO_2} は温度が高いほど高く、Si の増大と共に O も多少増大するであろう。

4.5 スラグの P_{O_2} と FeO 濃度の関係

Fig. 7 から明らかなように溶銑とスラグ中の FeO はスラグの P_{O_2} と温度において平衡近傍にある。したがってスラグの P_{O_2} と温度の実測からただちにスラグ中の FeO を推定できる。(21), (22), (26)式から $A_{FeO} = 0$ とおく次式を得る。

$$(\text{FeO wt}\%) = P_{O_2}^{1/2} \{48.82 - 3.69[\%C]\} \times \exp(28640/T - 4.949) \dots\dots\dots (36)$$

Fig. 9 は (FeO) の計算値と分析値の比較を示した。いずれも酸素センサーの起電力が安定していた値を用いた。

(FeO) の計算値と分析値は $\pm 0.1\%$ のばらつきで一致した。ゆえにスラグ用酸素センサーをスラグ中の FeO 濃度測定用モニターとして使用することができる。しかしここで用いたセンサーの構造はスラグ中に浮遊する粒鉄の付着を完全に防止できないので改良する余地がある。

5. 結 言

高炉内の溶銑および溶融スラグの P_{O_2} と温度を測定し、それぞれの化学成分を用いて、炉床部におけるスラ

グ-メタル間の Si, Mn, S, Fe の分配反応の化学親和力を計算したところ次の結果を得た。

- 1) 溶銑の P_{O_2} は C-CO と平衡する P_{O_2} より大きく、溶銑中に O が過飽和に溶解している。しかし炉況不調の場合、この過飽和度は小さくなることがある。
- 2) スラグの P_{O_2} は溶銑より約1桁大きく、スラグ中の FeO と溶銑の平衡で決定される。
- 3) $A_{SiO_2} > 0$, $A_S < 0$ であり、炉床部でのスラグ-メタル間では Si の還元や脱硫の可能性はない。
- 4) 安定な操業時には A_{SiO_2} の値は高炉によつて一定の値となり、高炉の炉況判断の一つの目安になる。
- 5) 安定操業時は $A_{SiO_2} > 0$, $A_{MnO} = 0$, $A_S < 0$ で P_{O_2} (slag)/ P_{O_2} (metal) 比は小さい。不安定時には $A_{SiO_2} < 0$, $A_{MnO} < 0$, $A_S = 0$ で P_{O_2} の比も大きくなる。
- 6) スラグ用酸素センサーを用いて、スラグの P_{O_2} と温度を測定することにより、スラグ中の FeO 濃度を現場で迅速に得られることがわかった。

文 献

- 1) 福島 勤, 下田輝久: 高炉内現象とその解析 (日本鉄鋼協会共同研究会高炉反応部会編) (1979), p. 5
- 2) 館 充, 鈴木吉哉, 李 海洙, 桑野芳一, 張東植, 呉 平男, 松崎幹康, 中村成子: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 483
- 3) 樋谷暢男, 田口整司, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1791
- 4) 田口整司, 樋谷暢男, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 691
- 5) 樋谷暢男: 文献 (1), p. 126
- 6) 徳田昌則, 樋谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 219
- 7) 樋谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1927
- 8) 樋谷暢男, 大谷正康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 33
- 9) M. KAWAKAMI, K. S. GOTO, and M. MATSUOKA: Met. Trans. B, 11B (1980), p. 463
- 10) 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 277
- 11) W. PLUSCHKELL: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 11
- 12) D. JANKE and W. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 755
- 13) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4
- 14) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 15) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking (1963), p. 501, p. 587, p. 620 [Addison-Wesley Publishing]
- 16) 国分春生, 佐々木晃: 鉄と鋼, 67 (1981), S703