

© 1983 ISIJ

技術報告

高炉スラグ中のガスの挙動

不破 祐*・萬谷志郎*²・井口泰孝*²・石井不二夫*²

Gases in Blast Furnace Slags

Tasuku FUWA, Shiro BAN-YA, Yasutaka IGUCHI, and Fujio ISHII

Synopsis :

The contents of gases dissolved in blast furnace slags, such as hydrogen (water), nitrogen and carbon, have been studied for the samples taken systematically from several blast furnaces in operation. Vacuum fusion method was applied to determine total gases, and the aluminum reduction-vacuum fusion method for hydrogen, Kjeldahl method for nitrogen and the combustion method for carbon were applied, respectively.

(1) Hydrogen contents in blast furnace slags are about 10 ppm independently of the furnace operation, but hydrogen in slags increases rapidly by the contact with water vapor or water after slag-off.

(2) Nitrogen and carbon contents in slags increase with increasing silicon contents in hot metal.

(3) Nitrogen and carbon contents in slags with hot metal for steelmaking are 200~300 ppm, but nitrogen and carbon contents in the slags with hot metal for foundry are determined as 800~1 000 ppm and 900~1 100 ppm respectively.

(4) Nitrogen and carbon dissolved in slags in blast furnaces are reduced by forming N_2 , H_2 and CO through the reaction with water dissolved in slags in the step after slag-off. This formation of N_2 , H_2 and CO from slags results in the pores in solidified slags.

1. 緒 言

高炉スラグを碎石、コンクリート骨材、人工砂などとして利用する場合、強度、気孔率、耐久性などが問題となる。これらの諸特性はスラグ中に含まれているガス成分と深い関連がある。高炉スラグに溶解するガス成分には、水素（水蒸気）、窒素、炭素、硫黄などがあり、これらの溶解度に関する実験的研究はかなり行われてきた。しかし、スラグの利用の観点より実操業高炉スラグのガス成分含有量を総合的に追跡調査した報告はきわめて少なく^{1)~3)}、またその試料採取法や定量法にも問題があつた。

そこで本研究では上記ガス成分中硫黄を除く水素、窒素、炭素について、その定量法を検討し、実操業高炉スラグのガス成分含有量、凝固方法や水砕などの後処理過程におけるガス成分の変化、凝固スラグ中閉気孔内に含まれるガス量などにつき総合的に調査した。またこれらの結果より凝固スラグの気孔生成や水砕スラグの発泡性などについて2~3の検討を行つた。

2. 実験方法

2.1 試料

高炉スラグの平均的なガス含有量を知るためには、可

能な範囲で広い試料収集が望ましく、本研究では製鋼用銑吹き高炉5基および鋳物用銑吹き高炉2基を対象として試料収集を行つた。試料採取はできるだけ統一的に行うべきであるが、高炉の現場作業内容や立地条件によりかなり左右される。それ故、本研究では高炉出滓口前にて熔融スラグを採取し鉄板上に薄く流した金型急冷スラグを基本として、その後空气中徐冷スラグ（またはのろ畑野外放置スラグ）、水砕処理スラグ（または大量の水中に流し込み急冷したスラグ）、および風砕処理スラグなどを試料とし、また試料採取はできるだけ同一ロットより行うこととした。

Table 1に本研究で用いた試料について採取時の条件、性状、およびスラグ試料採取時の溶銑中 Si 含有量を記載した。

本研究ではスラグ中のガス成分の定量に先立ち air bath 中で $130^{\circ}\sim 180^{\circ}$ に試料を加熱、5日間乾燥し、十分付着水を除去した後デシケータ中に保存し、定量法に応じた粒度にその都度破碎して用いた。

2.2 ガス成分の定量

高炉スラグのガス成分の定量法として(i)真空溶融法、(ii)真空溶融 Al 還元法、(iii)水蒸気蒸留比色法および(iv)燃焼重量法を用いた。各方法の特徴と問題点の概略は次のとおりである。

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 57 年 3 月 1 日受付 (Received Mar. 1, 1982)

* 東北大学工学部(現:新日本製鉄(株)) Sc. D. 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

Table 1. Blast furnace slag samples used in this study and determined contents of hydrogen, nitrogen and carbon in slags by different methods.

Sample	Sampling condition and observations	Hot metal	Vacuum fusion method						Vacuum fusion method for hydrogen in slag (H), ppm	Kjeldahl method (N), ppm	Combustion method (C), ppm	
			Determined gas (ml/100g)				(C)	(N)				
			H ₂	CO	CO ₂	N ₂	ppm	ppm				
Slag from blast furnace for steelmaking	QY	Quenched in the metal mold Hard, dense and lumpy	[Si]	9.2	5.6	tr.	16.4	30	205	13.8	210	226
			wt %	8.7	3.6	1.8	15.4	30	194	13.2	215	250
	SY	Sampled from the dry slag pit Porous and lumpy	0.48	35.2	23.5	13.9	24.6	201	308	15.2	278	219
				Temp. °C	8.8	7.6	0.5	25.0	43	312	14.7	279
	WY	Water-granulated Fine and glassy	1528	16.2	36.6	22.0	24.8	314	280	73.4	260	271
				17.5	24.3	17.2	22.0	222	249	73.8	267	273
	QS1	Quenched on the steel plate Glassy and plate like	0.35	18.6	10.6	1.6	24.6	66	308	10.2	283	231
				18.4	10.0	1.4	25.0	61	312	12.9	283	245
	SS1	Sampled from the slag pit Porous, lumpy and water-sprayed	1496	156.8	27.1	18.9	10.5	247	131	78.7	139	542
				164.8	12.4	15.5	10.6	150	133	79.2	143	547
	WS1	Water-granulated Fine and glassy		13.4	16.5	13.3	20.6	161	233	60.9	234	294
				17.3	15.8	9.7	20.3	137	230	46.3	257	298
	QS2	Quenched on the steel plate Glassy and plate like		1.9	7.5	5.4	27.4	69	311	8.9	317	254
				0.6	9.8	4.9	23.5	79	265	6.2	330	257
SS2	Sampled from the slag pit Porous, hard and water-sprayed		73.1	10.1	0.8	10.4	53	118	46.5	182	350	
			23.8	12.4	tr.	11.3	60	128	56.0	184	368	
WS2	Water-granulated Fine, fragile and porous		18.8	20.3	18.1	24.5	206	277	36.7	264	393	
			19.3	21.5	4.7	22.1	127	250	40.7	291	420	
QC	Quenched on the steel plate Glassy and plate like	0.24	2.3	5.4	3.0	18.0	45	203	3.5	222	194	
			0.6	6.2	3.2	15.5	50	174	1.2	223	211	
WC	Quenched in water Fine and glassy	1500	5.9	13.2	5.7	12.7	101	143	10.8	212	225	
			6.2	5.7	3.2	10.1	43	114	8.2	221	254	
ASA	Air-granulated Glassy and spherical(<5mm ϕ)		54.4	22.1	17.5	18.6	212	232	17.3	283	241	
			10.2	6.5	1.6	18.2	44	228	13.3	304	247	
Slag from blast furnace for foundry	QI	Quenched on the steel plate Glassy and plate like	2.24	14.2	4.1	1.1	66.6	57	833	16.1	910	1150
				5.3	6.2	0.4	68.2	36	852	20.8	944	950
	SI	Sampled from the dry slag pit Porous and lumpy	1450	20.1	14.6	1.4	74.1	86	926	12.3	983	951
				8.4	5.6	1.1	73.5	36	919	13.2	1014	1197
	WI	Quenched in water Foamed, very fine and glassy		36.3	44.6	24.0	44.5	367	503	76.4	408	525
				34.1	36.0	10.5	37.6	226	427	124.0	422	567
	QK	Quenched on the steel plate Glassy and plate like	1.60	7.1	14.1	0.3	65.2	77	815	8.0	840	1050
				14.9	17.0	1.7	66.0	100	825	11.4	848	920
	SK	Sampled from the dry slag pit Porous and lumpy	1521	24.7	15.9	2.4	57.7	98	721	11.2	760	967
				14.8	10.3	4.4	52.3	79	655	10.4	814	1010
WK	Quenched in water Foamed, very fine and glassy		17.8	26.3	14.9	57.9	221	654	98.6	586	753	
			21.1	24.7	14.1	54.5	208	616	128.4	591	778	

Notation of sample number

First characters Q: Quenched in the metal mold or on the steel plate, S: Slowly cooled in the dry slag pit, W: Water-granulated or quenched in water, A: Air-granulated

Second Characters show the initial letters of the company or works which offered slag samples for this study.

(i) 真空溶融法: 試料スラグを真空中で Al_2O_3 るつぽを用いて溶融し, 放出される全ガスを定量する方法である. 鉄鋼ガス分析法における真空溶融法と類似の方法であり, 真空反応管内部で使用する耐火材料より放出するガス量は十分に空焼きして除去し, 分析温度で 0.05 ml/30 min 以下である.

本法は単なる真空溶融によりどの程度ガスが抽出されるか検討することを目的としているが, 後述のようにスラグ中全窒素量の定量法としても適した方法である.

(ii) 真空溶融 Al 還元法: スラグ中の水素(水蒸気)を定量する方法である. 試料スラグを Al 箔で包み, 真空中で 1600°C に加熱した Al_2O_3 るつぽ中に落下させて溶融し, 試料より放出された水蒸気を Al 蒸気で還元

し水素として抽出, 定量する.

本法は著者ら⁹⁾がスラグ中の水素(水蒸気)の定量法として既に確立した方法である. しかし本法では発生ガスと Al 蒸気との反応のため窒素の定量には利用できない.

(iii) 水蒸気蒸留比色法(ケルダール法): 本法はスラグ試料を酸溶解し, NaOH 溶液を加え水蒸気蒸留することにより, 窒素を NH_3 として捕集し, ネスラー試薬により発色させ比色法で定量する窒素定量法である.

本方法によりスラグ中の全窒素が定量可能であるとす報告と⁸⁾⁻¹⁰⁾, スラグ中の (N^{3-}) は定量されるが (CN^-) は酸溶解中 HCN(g) として逃散し, 完全に捕集できないため定量できないとする報告¹¹⁾⁻¹³⁾がある.

そこで (CN⁻) の形態の窒素の定量について次に示す (a), (b) 2つの実験を行い検討した。

(a) 水溶液中で (CN⁻) として存在する窒素の定量

KCN 粉末単味および窒素を含まないスラグ粉末と KCN との混合物を酸溶解あるいは酸溶解せず水蒸気蒸留し比色法で定量した所、窒素はほとんど検出されなかつた。一方同じ試料を銅箔に包み、前述の真空溶融法で定量したところ、KCN 中の窒素の 90% 以上が定量できた。

(b) 溶融スラグ中に溶解した NaCN 中の窒素の定量

スラグを Pt 坩堝で溶融し O₂ 気流中でスラグ中の溶解ガス成分を十分除去した後、Ar 雰囲気中に切り換え黒鉛棒で攪拌しながら NaCN を添加、直ちに試料採取する。この試料中の窒素をケルダール法と真空溶融法で定量した。その結果ばらつきはあるが真空溶融法で得られた窒素量の 50% 以上がケルダール法によつても定量された。

以上水溶液中に単純な (CN⁻) の形で溶解する窒素はケルダール法では定量できないが高温でスラグ中に溶解したシアニドはケルダール法でも窒素として定量される可能性がある。また真空溶融法によれば (CN⁻) の形態の窒素の定量はほぼ完全にできる。

本研究では後述するが (Fig. 1) 真空溶融法およびケルダール法による定量値はほぼ一致している。したがつて高炉スラグについてはケルダール法で全窒素の定量が可能であると考えられる。しかしながら今後窒素については N³⁻、CN⁻ などの分別定量法の確立が必要である。

(iv) 燃焼重量法：スラグ中の全炭素の定量法である。JIS および学振法の鉄鋼中炭素定量法に準じた。試料重量約 10g とし、スラグが溶融する 1350°C 以上の温度で定量した。

高炉スラグの炭素含有量は硫黄量に比較し 1/10~1/100 と低い。それ故炭素の定量に及ぼす硫黄の影響について種々検討した結果、二酸化マンガンと重クロム酸飽和硫酸の 2 重のトラップにより硫黄酸化物が除去できることを確認した。助燃剤として鉛丹 (Pb₃O₄)、酸化鉄 (Fe₂O₃) を添加したが定量値に変化は認められなかつたので、その後の定量では助燃剤の添加は行わなかつた。

2.3 スラグ中の閉気孔内のガスの定量

凝固スラグ中の閉気孔内に存在するガスの定量を自製のステンレス鋼製真空ロッドミル (内寸 140mmφ×95mm) と真空ガス捕集・定量装置とを組み合わせることで、真空中でスラグを粉砕し放出されたガスを定量

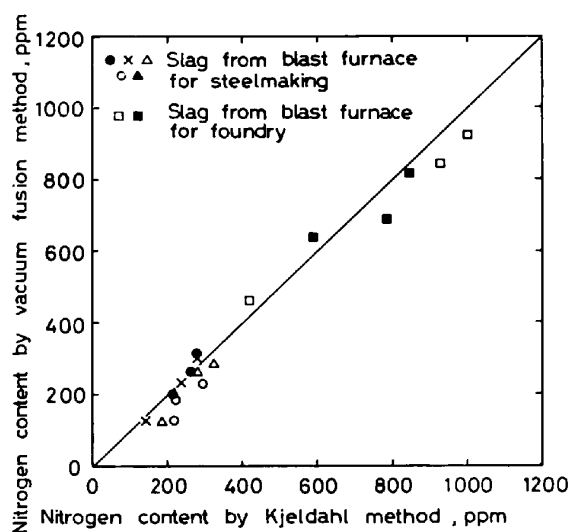


Fig. 1. Comparison of nitrogen contents determined by vacuum fusion method and Kjeldahl method.

した。

ロッドミルの回転速度 640 rpm における粉砕所要時間は試料の硬度によつて異なり、発泡した水砕スラグは 1 h、その他の水砕および風砕スラグは 4 h、結晶化した徐冷スラグは 10~15 h を要した。

3. 実験結果

Table 1 に各分析法による定量値を一括して示す。

真空溶融法による窒素の定量値は再現性が良く、Fig. 1 のように後述するケルダール法による結果と非常に良く一致している。水素の定量値はばらつきが大きい。これは本法ではスラグより放出された水蒸気のうち一部は H₂ (g) の形になり、残りは H₂O (g) として捕集されるためであり、スラグ中の全水素 (水蒸気) を完全に捕集定量できない。また炭素の定量値は後述の燃焼重量法による結果に比較しかなり低い値を示す試料がある。したがつて単なる真空溶融法ではスラグ中の炭素は完全に CO、CO₂ として放出されないと考えられる。

真空溶融 Al 還元法による水素の定量値の再現性は良好である。

ケルダール法によるスラグ中窒素の定量において本実験で用いた試料は全く残渣処理を必要とせず、操作は簡単であり、定量値の再現性は非常に良い。また Fig. 1 に示したように真空溶融法の結果と非常に良く一致している。(N³⁻)、(CN⁻) の分別定量は現状では困難で本実験でも試みていないが、以上の結果よりケルダール法により高炉スラグ中の全窒素は十分定量可能であることが推測される。

燃焼重量法による炭素の定量結果はばらつきがかなり大きく、炭素含有量が 1000 ppm 以上の鋳物用銑吹き

高炉スラグでは特に顕著であつた。これは試料の偏析、試料粉碎および分析試料採取時の縮分誤差などに基つくと考えられ、更に遊離炭素の影響も考えられる。そこで本研究では前述のようにできるだけ試料重量を多くすること、試料粉碎および分析試料採取に細心の注意を払うことにより、誤差を最小にするように努めた。

4. 考 察

本研究で収集した試料数は実操業高炉スラグ中ガス成分の挙動を論ずるには必ずしも十分とは言えない。しかしながら得られた結果より高炉スラグ中の水素、窒素および炭素の含有量とその処理過程における変化について次のような推論を下すことができる。

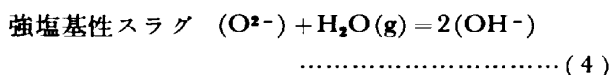
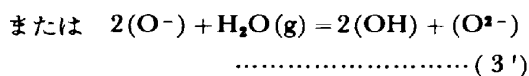
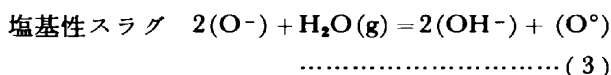
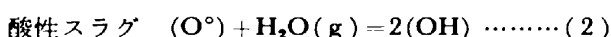
4.1 水素

熔融スラグは乾燥水素中ではほとんど水素を吸収しないが、水蒸気を大量に溶解し、これを真空溶解すれば再び $H_2O(g)$ の形で放出される。熔融スラグの水蒸気溶解度は、温度およびスラグ組成一定の下では(1)式に示すように、水蒸気分圧の平方根に比例する。

$$(\%H_2O) = C\sqrt{P_{H_2O}} \dots\dots\dots (1)$$

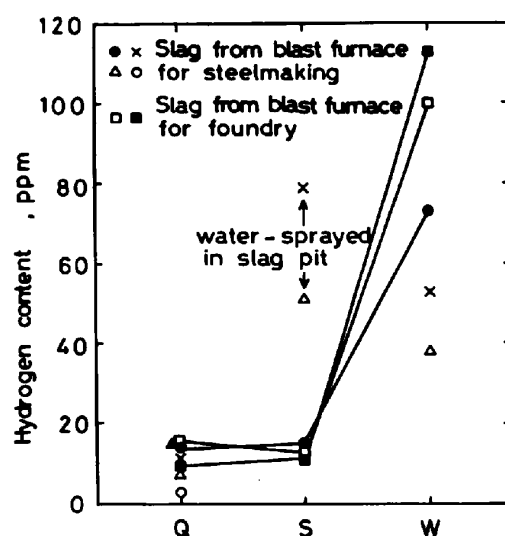
ここでCは温度とスラグ組成による定数

これまでの研究によると、水蒸気は酸性スラグでは(OH)基また強塩基性スラグ中では(OH⁻)イオンの形で溶解し、CaO/SiO₂=1 附近に水蒸気溶解度の最小値があることが知られており⁹⁾、これより次の溶解反応式が提案されている。



ここで (O[°]) : スラグ中の架橋酸素, : Si-O-Si ;
 (O⁻) : スラグ中の非架橋酸素, : Si-O-
 (O²⁻) : スラグ中の自由酸素イオン

Fig. 2 に炉前金型急冷、徐冷および水砕処理スラグの水素量の変化を示す。これより炉前金型急冷スラグ中の水素量は 10 ppm 前後で極めて低く製鋼用鉄吹きと鋳物用鉄吹き高炉とでほとんど差違は認められない。高炉羽口からは大量の水素源となる物質が吹き込まれているが、高炉炉床は高温で炭素過剰の状態にあるため、これらは H₂(g) と CO(g) に分解し、炉床部の水蒸気分圧は極めて低いためと考えられる。金型急冷スラグに比較し徐冷スラグはわずかに水素量が増加する傾向があるが



Q : Slags quenched in metal mold after slag-off
 S : Slags cooled slowly in dry slag pit
 W : Water-granulated slags or slags quenched in water

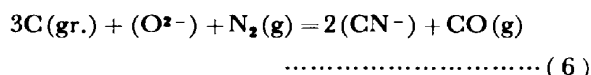
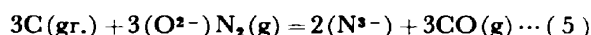
Fig. 2. Variations in hydrogen contents in slags with slag treatments.

その差はあまり大きくない。これに対して水砕およびドライビットで散水されたスラグでは、水素量が急激に増加している。このことは水砕処理での水との接触時間は比較的短い、熔融スラグは細かい粒子となつて水または水蒸気と接触し急速に水蒸気を吸収するためと考えられる。特に水砕処理過程で多孔質体になりやすい(発泡性が高い)鋳物用鉄吹き高炉スラグの水素量が 100 ppm 以上の高値を示すことは、この間の現象を良く物語るものと考えられる。

以上のことより高炉スラグ中の水素量は本来極めて低い、出滓後水蒸気または水と接触する機会があると急速に水蒸気を吸収するものとする。

4.2 窒素

窒素は、炭素共存のような強還元性雰囲気下で熔融スラグ中に溶解する。スラグ中の窒素の溶解形態は研究者によつて必ずしも一致していないが、CaO-SiO₂-Al₂O₃系である高炉スラグ中では(N³⁻)と(CN⁻)の形で溶解すると考えられ、次のような反応式が提案されている¹²⁾¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。



(5), (6)式の平衡関係についてはいまだ不明の点も多いが、塩基度が高い程、また温度が高い程、窒素溶解度は高くなり、温度の影響はかなり大きいと言われている。

Fig. 3 に炉前金型急冷スラグおよびその後の処理過程におけるスラグ中窒素量の変化を示す。これより炉前

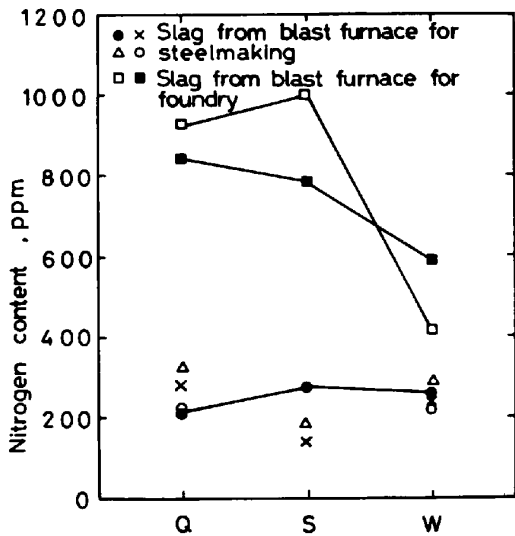


Fig. 3. Variations in nitrogen contents in slags with slag treatments.

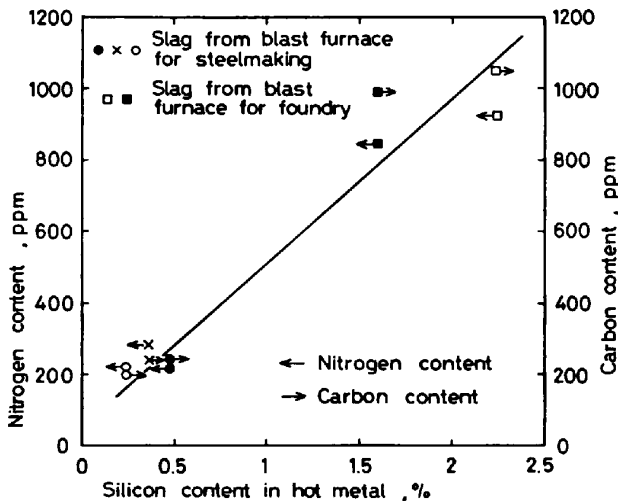


Fig. 4. Relationship between nitrogen or carbon contents in slag sand silicon contents in hot metal.

金型急冷スラグ中の窒素量は、製鋼用鉄吹き高炉スラグ中では 200~300 ppm であるのに対して、鋳物用鉄吹き高炉スラグ中では 800~1000 ppm で 4 倍程度高い。

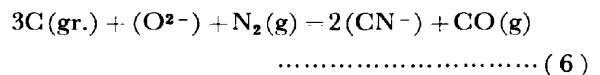
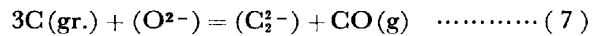
KOOTZ ら¹⁸⁾、SCHÜRMAN ら¹⁹⁾は 溶鉄中シリコン濃度とスラグおよび溶鉄中の窒素量の間には良い相関があることを指摘している。本研究における水砕スラグ以外のスラグ中窒素量を、対応する鉄のシリコン濃度で整理すると、Fig. 4 が得られる。おのおのの試料は操業の異なる高炉より採取されているにもかかわらず、非常に良い相関が認められる。

Fig. 3 より、窒素量の低い製鋼用鉄吹き高炉スラグでは、金型急冷、徐冷および水砕処理により、試料中の窒素量に大きな変化はない。これに対して、窒素の高い鋳物用鉄吹き高炉スラグでは金型急冷と徐冷試料とで窒

素量に大きい差はないが、水砕処理により著しく窒素が低下する。これは水素の項でも述べたように、水砕処理の水または水蒸気とスラグ間の激しい反応により、スラグ中窒素が放出されたものと考えられる。

4.3 炭素

溶融スラグへの炭素の溶解についても、研究者により溶解形態および反応は必ずしも一致していないが、 (C_2^{2-}) および窒素と結合して (CN^-) の形で溶解していると考えられ、次の反応式が提案されている¹⁶⁾²⁰⁾²¹⁾。



これまでの研究によるとスラグ中の炭素溶解度は P_{CO}

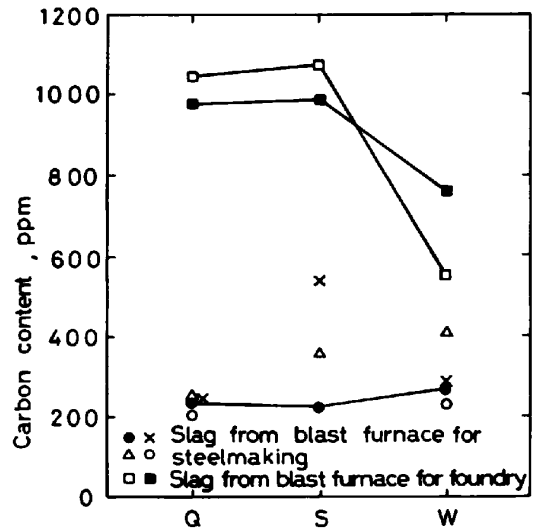


Fig. 5. Variations in carbon contents in slags with slag treatments.

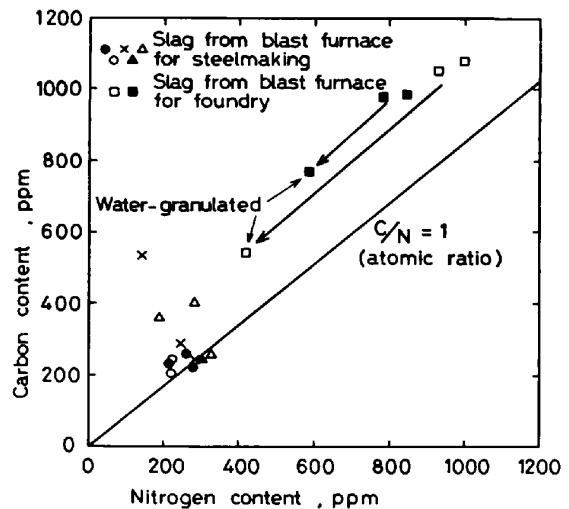


Fig. 6. Relationship between nitrogen and carbon contents in slags, and trend of decrease in nitrogen and carbon contents in slags from the blast furnace for foundry by water-granulated treatment.

が低い程, また塩基度が高い程高くなると言われている。

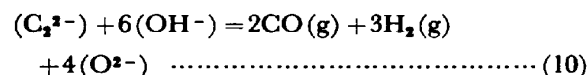
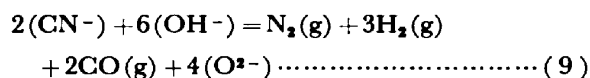
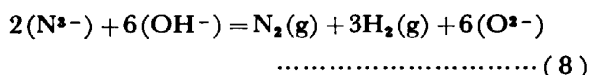
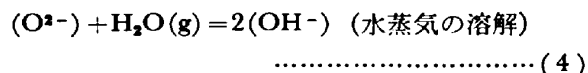
水素, 窒素と同様に炭素定量結果を整理して示すと, Fig. 5 となり, 炭素は窒素の挙動と同じ傾向を示す。炉前金型急冷スラグについて, 製鋼用鉄吹き高炉スラグでは炭素量は 200~300 ppm であるのに対し, 鋳物用鉄吹き高炉スラグでは 1 100 ppm にも達する。

溶鉄中シリコン濃度との関係は Fig. 4 に示したように, 窒素と同様, 溶鉄中シリコン量が高い程炭素量が増加する。したがって高炉スラグ中の窒素と炭素の間には強い相関があり, これを Fig. 6 に示す。すなわち, スラグ中窒素と炭素はほぼ直線関係で変化し, 窒素量の高いスラグは炭素量もまた高い, しかし溶解している炭素と窒素の原子比は $C/N=1$ より炭素の高い側に偏倚している。窒素と炭素のスラグへの溶解は(5), (6)および(7)式が同時に進行する反応であり, この場合における (N^{3-}) , (CN^-) および (C_2^{2-}) の存在割合は興味深い問題である。しかし現状ではこれら 3 者の正確な分別定量は困難であり, 実験室的な平衡論的研究でもこれらの関係は十分明確ではない。

次に急冷スラグを基本として, Fig. 5 でその後のスラグ処理過程における炭素量の変化を見ると, その変化の様子は窒素の場合と同様である。すなわち水砕処理過程で水または水蒸気との反応により炭素が著しく除去される。

4.4 スラグの発泡性と気孔生成反応

高炉現場での操業経験によれば, 鋳物用鉄吹き高炉スラグは凝固過程で気孔を作りやすく, 徐冷スラグでは試料全体に気孔が生成し, 更に水砕スラグは完全に発泡し直径 100 μ 以下の微粒子を生成する。ところで前項で述べたように, 水砕スラグでは水素量が急増し, 窒素および炭素量は著しく低下する。この現象とスラグの気孔発生は密接に関連しており, 次のような反応が起こるためと推測される⁹⁾。

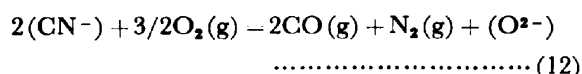
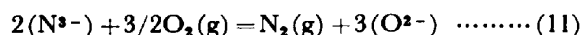


スラグの水蒸気溶解度は系の酸素ポテンシャルに左右されないのに対して, 窒素と炭素の溶解は左右され, 強還元性雰囲気下で起こる。したがってスラグ中の窒素と

Table 2. Contents of gases in closed pores of slags.

Sample	Extracted gas (ml/100g)				
	Total gas	(H ₂)	(N ₂)	(CO)	(CO ₂)
QY	0.25	0.01	0.22	0.01	0.01
	0.17	0.03	0.11	0.02	0.01
WY	0.83	0.56	0.21	0.03	0.03
QS1	0.75	0.28	0.35	0.11	0.01
SS1	1.19	1.09	0.02	0.06	0.02
QS2	0.88	0.27	0.59	0.02	tr.
SS2	0.25	0.15	0.06	0.04	tr.
QC	0.40	0.29	0.01	0.09	0.01
ASA	0.91	0.66	0.02	0.22	0.01
SI	0.41	0.14	0.17	0.08	0.02
WI	12.27	6.52	2.50	2.16	0.18
QK	0.31	0.02	0.24	0.03	0.02
SK	0.72	0.56	0.07	0.07	0.02

炭素は次のように空気中の酸素との反応によつて放出される可能性もある。しかし酸素はスラグ中への溶解度が



ないこと, スラグ気泡の発生部では必ず水素が増加していること, および後述のように閉気孔中の主要なガス成分が H₂(g) であることより, 気泡の発生は, 空気中酸素より, スラグ中に溶解した水蒸気と窒素および炭素との反応がより支配的に起こるためであると推測される。

また, 水砕処理前後における窒素と炭素の変化過程を Fig. 7 に示す。両者がほぼ $C/N=1$ (原子比) の割合で低下することは興味深い。

以上の検討より, 鋳物用鉄吹き高炉スラグの発泡性が高いのは窒素と炭素量が高く, (8)~(10)式の反応が活発に進行するためと考えられる。

4.5 閉気孔中のガス成分

閉気孔内のガスの定量は, 試料の調整法, および微粉末試料によるガス吸着などの問題があり, また測定値の再現性も悪いため定量的な解析は困難であるが, Table 2 に示す結果が得られた。すなわち, 定量されたガスの大部分は水素, 窒素であり, その他 CO, CO₂ 更に質量分析計による定性結果では微量の炭化水素も検出された。

閉気孔内のガスは凝固過程で発生したガスがスラグ内部に捕捉されたものであり, そのガス生成反応は前述 (8)~(10)式と同じであると考えられる。(8)~(10)式

中1つの反応のみが優先的に進行すれば閉気孔内の H_2 , N_2 , CO の割合はほぼ一定値を示す筈である。門奈ら⁶⁾は $H_2/N_2=1.8$ であると報告しているが、本研究結果ではガス組成に一定の傾向は見出せなかつた。したがつて凝固条件により(8)~(10)式の反応が同時に進行することも考えられる。しかし、生成ガスの主成分が H_2 と N_2 であることより(8)式の反応が主役をなすとも考えられるが、その結果は Fig. 7 に示した水砕スラグの結果とは矛盾しており、更に今後の検討が必要である。

5. 結 言

実操業高炉スラグ中の水素(水蒸気)、窒素、炭素などのガス成分を総合的に追跡調査して次の結果を得た。

- 1) スラグ中のガス成分の定量法を検討した。
- 2) 高炉スラグ中の水素量は操業法に関係なく 10 ppm 程度で極めて低いが、出滓後、水あるいは水蒸気と接触することにより急速に増加する。
- 3) 高炉スラグ中の窒素および炭素は溶銑シリコン濃度が高い程高くなり、製鋼用銑吹き高炉スラグでは窒素、炭素とも 200~300 ppm である。一方鋳物用銑吹き高炉スラグでは窒素は 800~1 000 ppm、炭素は 900~1 100 ppm 程度である。
- 4) 高炉スラグ中の窒素と炭素は出滓後スラグ中に溶解した水蒸気と反応して $H_2(g)$, $N_2(g)$, $CO(g)$ として放出され、これが凝固スラグの気孔生成の原因となっている。
- 5) 閉気孔中ガスの主成分は $H_2(g)$ と $N_2(g)$ であり、その他少量の $CO(g)$ および微量の CO_2 , 炭化水素などを含んでいる。

本研究を遂行するにあたり日本鉄鋼協会(特定基礎研究会; スラグの有効利用に関する基礎研究部会)の特別研究費(昭和53年度から昭和56年度まで)を御援助していただき感謝致します。

また、本研究で用いた高炉スラグ試料を提供下さつた新日本製鉄(株)八幡、堺、釜石各製鉄所、住友金属工業(株)鹿島製鉄所、川鉄鉱業(株)、および岩手製鉄(株)の各所に感謝致します。また本研究遂行に協力していただいた塚本寿昭、永田俊介、堀内 晃の各工学士、東北大

学工学部助手日野光元工学博士、丸山信俊工学士、同技官本津 正氏に感謝致します。

文 献

- 1) W. A. ARCHIBALD, L. A. LEONARD, and A. M. A. MINGER: JISI, 200 (1962), p. 113
- 2) H. von ENDE, K. GREBE, and E. E. HOFMANN: Stahl Eisen, 84 (1964), p. 1511
- 3) R. BRUNGER, P. MORTIMER, and C. N. JOYNT: JISI, 207 (1969), p. 447
- 4) W. FIX, A. M-HAFTWANI, and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 363
- 5) 門奈 泉, 岡本 晃, 鈴木章平, 長尾由一, 徳丸秀幸, 明神清一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 81
- 6) 不破 祐, 萬谷志郎, 福島 勤, 井口泰孝: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 91
- 7) Y. IGUCHI, S. BAN-YA, and T. FUWA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 189
- 8) A. MAJDIC, W. J. AMMERLING, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 11
- 9) K. SCHWERDTFEGER and H. G. SCHUBERT: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974), p. 649
- 10) H. BOSCH, H. P. HAASSTERT, E. KOHLER, and E. SCHÜRMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 271
- 11) W. OELSEN, H. KELLER, and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 911
- 12) E. A. DANCY and D. JANSSEN: Can. Met. Quart., 15 (1976), p. 103
- 13) 木村 弘, 泉 辰晶, 檀 武弘, 下尾聡夫, 河合正雄: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 884
- 14) 下尾聡夫, 木村 弘, 河合正雄: 日本金属学会誌 35 (1971), p. 1103
- 15) 下尾聡夫, 木村 弘, 河合正雄: 日本金属学会誌 36 (1972), p. 723
- 16) T. CHOH, Y. HANAKI, T. KATO, and M. INOUE: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 218
- 17) K. SCHWERDTFEGER, W. FIX, and H. G. SCHUBERT: Ironmaking Steelmaking, 5 (1978), p. 67
- 18) Th. KOOTZ and W. HOLTSMANN: Stahl Eisen, 68 (1948), p. 378
- 19) E. SCHÜRMANN, F.-J. HUFNAGEL, and A. DREVERMANN: Stahl Eisen, 87 (1967), p. 645
- 20) S. K. CHUCHMAREV, O. A. ESIN, and V. M. KAMYSHOV: Izv. VUZ, Chern. Metall., (1965), 2, p. 5
- 21) H. G. SCHUBERT and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974), p. 437