

討12

溶融スラグの泡立ち現象

大阪大学 工学部

原 茂太, 荻野 和巳

1. 緒言

高温スラグ融体の泡立ち現象は古くは平炉製鋼プロセスにおいて泡立ったスラグが鋼浴への熱の伝達を阻害し、作業性を悪化することから調べられてきた。^{1)~8)} 現在の転炉製鋼プロセスにおいても、泡立ったスラグが時として炉口より逸出して、鉄歩留りの低下や作業性悪化の原因となること、脱炭過程とは泡立ったスラグと溶鉄との反応が重要な役割を演じていることから研究されている。^{9)~13)} 最近、溶鉄の脱ケイや脱リンなど溶鉄処理プロセス、鉬石の溶融還元プロセスなどにおいても、操業条件によっては激しくスラグが泡立ち、操業を困難にする場合も見られ、この現象の解明が望まれている。Bikermanはその著書「Foam」において、¹⁴⁾ 冶金スラグの泡立ちは泡層の温度がバルク層から気泡を生ずるガス層を通過しての熱の伝達が遅いことから低く保持され、泡層のスラグは固体に近く、高い粘性を持つことから生ずると述べている。しかしながら、冶金スラグの泡立ちに関する研究結果は泡の安定化はこのような単純なプロセスを生ずるのではないことを示している。冶金スラグの泡は室温溶液系と異なり、安定泡沫を形成することはほとんどない。したがって、反応によって生ずるガスの量、気泡の寸法、スラグの物性、反応容器の形状などによってスラグの泡立ち特性は著しく変化する。しかしながら、このようなスラグの泡立ち現象に対して界面化学的なアプローチの方法は有用であると考えられる。

2. 泡の生成と安定化機構

今、発泡性の溶液に空気を吹き込んだ場合、Fig. 1に示すように泡沫層と分散気泡層が区別されて観察される。この二つの層は外形的な相違のみでなく本質的な相違がある。¹⁵⁾ 泡沫は薄膜集合系であり、薄膜の安定度が系の安定度を支配する。したがって薄膜の破壊によって消泡が生ずる。これに対し、分散気泡は気泡集合系であり、液の粘性と気泡の運動が系の安定度を支配している。したがって気泡の破壊は気泡の分散度を増すことになり、消泡のためには気泡の上昇分離を助ける必要がある。さて、スラグの泡立ちについて、KleppとOetzelは分散気泡として取り扱っているが、¹⁶⁾ 著者らはむしろ泡沫系として取り扱うことが妥当であると考えられる。例えば、立川らは転炉を吹錬途中で排滓し、スラグ量を半分としても、それに相当するスラグ高さの低下は見られないと報告しており、¹²⁾ 著者らの実験でも、高粘性スラグが泡立たず、粘性と泡立ち性の間に良い相関が見出せないことはこの考え方を支持している。Fig. 2には酸化鉄系スラグ融体中に一定流量でArガスを送入した場合のスラグの泡立ち高さとの泡の寿命の関係を示している。¹⁷⁾ このように、泡立ち高さとの泡の寿命の間には良好な相関関係が見出せる。このことは、スラグの泡立ち現象は反応によって生ずるガス気泡がある寿命を持って崩壊に到る過程と近似し得るものと考えられる。したがって、気泡の寿命は何によって決定されるかを知ることが重要となる。

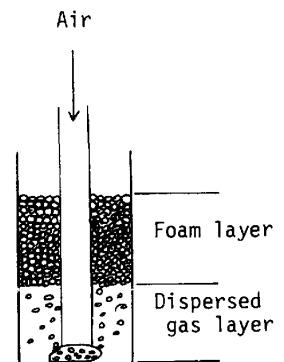


Fig.1. Foam and dispersed gas layer

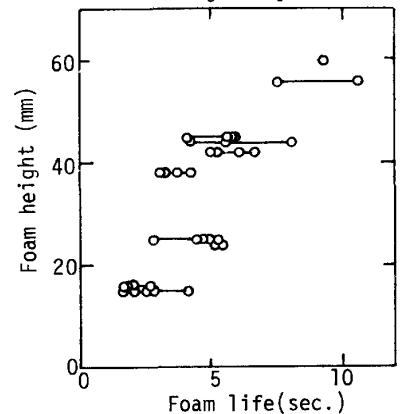


Fig.2 Foam life and foam height

泡沫は動的な非平衡系であり、膜液の流下と蒸発によって膜厚が減少し、膜の破壊に到る。したがって膜液の流下に対する抵抗力が泡沫の寿命に影響する。膜液表面で粘弾性が出現する機構として「ギブスの弾性」、「マランゴニ効果」、「クサビ効果」などが知られている。¹⁷⁾ ギブスの弾性は液体膜を引き伸ばすと、溶質が新しく出現した面に吸着するため膜内部の溶質濃度は減り、それに伴って表面吸着量も減少するため、新しく生成された面の表面張力は周囲に対して高くなり、この増大した表面張力が伸びに対する抵抗力となるために出現する。Swisher と McCabe は少量の Cr_2O_3 を含む $CaO-SiO_2$ 系融体の泡立ち現象にこの考え方を適用して検討している。²⁰⁾ しかし、ギブスの等温吸着式を仮定して得られる Cr_2O_3 の表面過剰量は 10^{11} mole/cm² 程度であり、室温で安定泡沫を作る系のその値の $1/100$ とあること、また、体積を変えずに泡膜を 10^4 cm から 10^{12} cm まで引き伸ばしたとしても、膜の表面張力の変化は高々数 dyne/cm の増加にすぎないことを示している。したがって、スラグの泡立ちに対して後の二つの効果が重要であると思われる。「クサビ効果」は次のように説明される。今、Fig. 3に

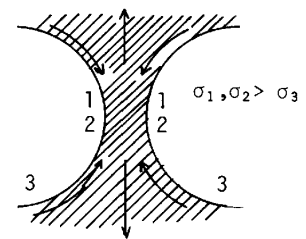


Fig.3 Explanatory figure of foam stability

示すような気泡は1と2の間に囲まれたスラグを外部に排出しながら膜厚を減らす。このさい、膜の表面に比較的大きく、表面活性なイオン(珪酸イオン、磷酸イオンなど)の濃度が高いと、膜厚の減少と共にイオン間にくわ力は増大し、膜厚の減少に対する抵抗力となる。この効果はイオン性融体特有のもので、膜厚が $10^5 \sim 10^6$ cm 程度と出現すると言われる。

「マランゴニ効果」は泡膜が有限の速度で引き伸ばされてくる

場合、引き伸ばされてくる部分の表面張力 σ_1, σ_2 は吸着の遅れから元の表面張力 σ_3 に比して高く保持されるために、表面活性成分の流れが生じ、膜の変形に対する抵抗力となる現象である。したがって、この効果は融体の粘性が低く、表面活性成分の拡散が速いほど顕著に出現することが予想される。以上のように泡膜の安定化のためには膜表面に吸着した成分の挙動が重要である。今、スラグ融体に対してギブスの等温吸着式を仮定すると、ある成分の表面過剰量はその成分添加による表面張力の変化の逆数として与えられ、表面張力の絶対値よりもむしろ表面張力の添加物による変化がある添加物が泡の安定に寄与するかどうかの重要な因子であると考えられる。例えば、 Na_2O-SiO_2 系融体の表面張力を Fig. 4に示すが、²¹⁾ この系では Na_2O に対して SiO_2 を増加させても、表面張力の変化は非常に小さい。このことはこの系では上記のような効果の出現による泡の安定化は期待できず、実際にもこの系の融体においては泡立ちは見られない。これに対し、 $FeO-CaO-SiO_2$ 系融体は泡立ち、その泡の寿命は Fig. 5に示すように融体の表面張力の低下と共に増加する。¹⁹⁾ この結果は Fig. 4に示した2元系珪酸塩の表面張力の変化から、 FeO, CaO に対して SiO_2 が表面活性作用を有することからも説明できる。

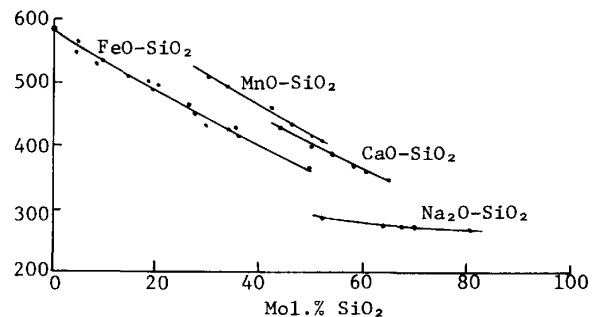


Fig.4 Surface tension of binary silicates

(From T.B.King, $FeO+SiO_2$ at 1420°C, Others at 1570°C)

Table 1に現在までに報告されてきた泡立ちを増すと考えられている添加物を一括して示す。このように、泡立ちを促進すると考えられる添加物は系の表面張力を低下する成分である場合が多い。Fig. 6に Popel'k によって報告された $FeO 36\% - Fe_2O_3 6\% - CaO 27\% - SiO_2 31\%$ を含

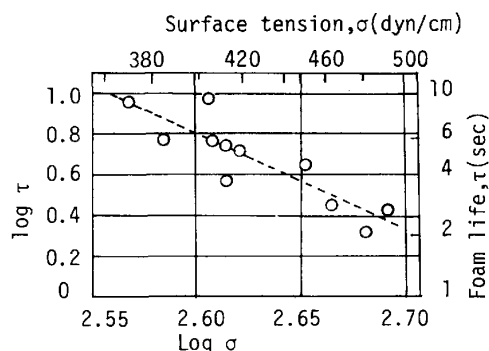


Fig. 5 Foam life and surface tension

をスラグ融体の表面張力に及ぼす添加物の影響²³⁾を示す。ギブスの等温吸着式から計算されるこの系のスラグでの表面過剰量は P_2O_5 の場合、1~2%で、 CaF_2 および Na_2O の場合約10%の添加で $2 \times 10^{10} \text{ mole/cm}^2$ に達する。Table 1 に示すようにこれら添加物はすべて泡沫に対して安定作用を示すが、この表面過剰量は水溶液系における発泡前に見られる値の1/10程度である。このことはこれら添加物によってこのスラグが安定な泡沫を形成しないことと対応している。とくに、 CaF_2 や Na_2O の場合、表面過剰が存在するとしても、表面粘性の増加に寄与すると考え難い。したがって、「マランゴ効果」や「クサビ効果」の出現によって泡沫の寿命の増大が生ずるものだと考えられる。SwisherとMcCabeはFig. 7に示すように $CaO-SiO_2$ 系に Cr_2O_3 を少量添加すると泡の寿命が増大することを見出した。この系に対する Cr_2O_3 の溶解度は0.7mole%であり、これをこえると二液相分離領域に入る。この領域では泡の寿命は低下する。同様な現象はFig. 8に示すように室温での混液系でも見出され、泡の寿命は二相分離領域で減少し、二相分離領域直前で著しく増大する。以上見て

Table 1 Foam stabilizing additives in molten slags

slag system	additive	ref.
$CaO-SiO_2$	P_2O_5 Cr_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5	22 20
$FeO-CaO-SiO_2$	$CaF_2, Na_2O,$ Cr_2O_3, P_2O_5	19
$FeO-CaO-SiO_2$ - Al_2O_3	Calcium ferrite Magnesium ferrite	8 1
LD slag	$2CaO \cdot SiO_2$ Solid CaO, MgO, Cr_2O_3	5, 6, 11, 13 //

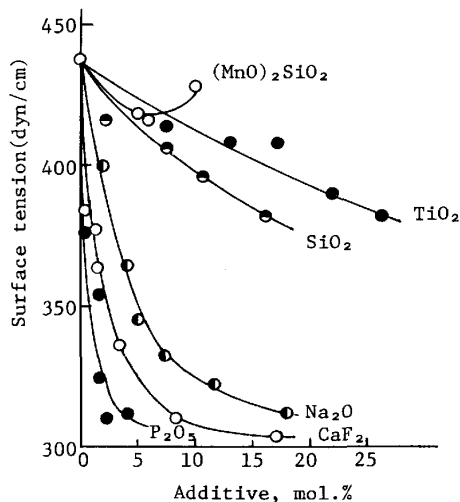


Fig. 6 Effect of additives on the surface tension of the $FeO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2$ slag (From Popel' ref. 23)

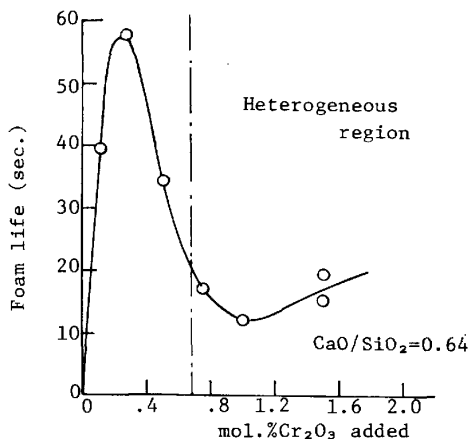


Fig. 7 Effect of Cr_2O_3 on foam life (from Swisher and McCabe, ref. 20)

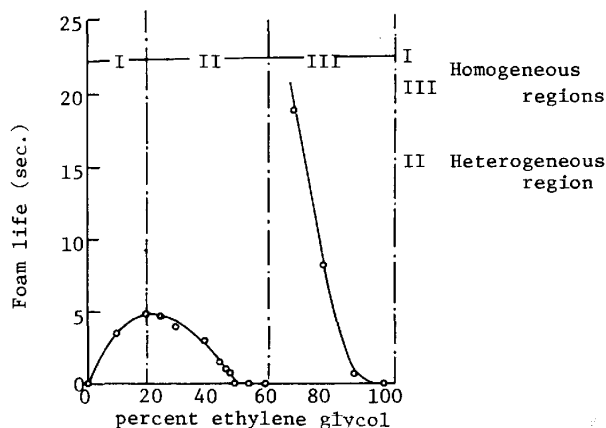


Fig. 8 Foam life for ethylene glycole-methyl acetate (from Ross and Nishioka, ref. 24)

きたように、高温スラグ融体の泡立ち現象に対し、界面化学的な考え方を適用することは有用である。

さて、実操業におけるスラグの泡立ちに対して界面化学的アプローチは可能であろうか？ たとえば転炉における吹錬途中スラグの高さが安定して推移しているとき、突然スラグの激しい泡立ちが生じ炉口よりあふれる現象である。このような現象が出現した場合、スラグ層は $2CaO \cdot SiO_2$, MgO , CaO など固体の懸濁物を含む場合が多いことが多くの人々によって指摘されている⁴⁾。しかしながら、著者らの実験で、Arガスをスラグを泡立たせた後 Al_2O_3 の微粉を上部から散布しても、泡立ち高さの増加が見られないことから、単に固体粒子の存在が泡の寿命を増大させるとの考え方は否定的である。また、ガス流量が一定であっても、生成される気泡寸法を小さくするとスラグの泡立ち性が増すことが観察される。したがって、固体粒子の存在が脱炭のようなガス発生反応に対して反応サイトを提供し、寸法の小さな気泡を生成し、スラグの急激な泡立ちが生ずる機構を考える必要がある。

3. 結言

高温スラグの泡立ち現象は複雑である。泡立ちの原因となるガスの発生速度や生成する気泡の寸法がスラグの性状や組成によって刻々と変化し、起泡ガスの発生速度や生成する気泡寸法の制御が必ずしも容易でないからである。したがって、泡立ちの制御はスラグ組成を変化させて行なう方法を取らざるを得ない。その場合、スラグの表面張力の添加物による変化が動的表面張力の尺度として重要であることはすでに述べた。泡立ったスラグは容器の内壁にまさえられて力学的に釣り合っている。したがって、この力学的条件を崩すことが消泡法となる。そこで、その方法としては物理的(機械的)消泡と化学的消泡が考えられよう。前者の例としては比重の高い物質の投入、泡上面の一部の加熱、音波やジェットなどの照射による泡の一部の破壊が考えられ、後者の例としては表面活性としてスラグ融体に作用する物質をスラグ気泡面に散布し、泡の表面張力を局所的に低下させ破泡を助ける方法が有効であると考える。

文献

- 1) V.I.Yaboiskii (萩野 森, 大森 郡司 訳) 金鋼精錬工程の原理論 (1971), p.163 (日本學術振興会)
- 2) R.Evans: Blast furnace steel plant 32(1944), p.932
- 3) M.H.Davies: AIME Open hearth proceedings 32(1949), p.238
- 4) S.I.Sapiro: Fiz.Khimii osnov.proizvo.stali, (1951), p.211 (Izd.A.N.SSSR)
- 5) K.F.Lundeman: Met.Giessereitechnik 3(1955), p.101
- 6) k.Fellcht: ibid. 5(1955), p.85
- 7) Yu.Tuluyevskii: Stal' 16(1956), p.260
- 8) Yu.Nechkin, V.Kudrin, and V.Yavoiskii: Izv.VUZov.Cher.Met., No.3(1964), p.53
- 9) R.P.Walker and D.Anderson: Iron and Steel, (1972), p.403
- 10) F.Bardenheuer, H.von Ende, and P.Oberhauser: Stahl u. Eisen 88(1968), p.1285
- 11) P.Kozakevitch: J.Metals, July(1969), p.57
- 12) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政徳, 白石惟光: 鉄と鋼 55(1969), S.92, 56(1970), S72, 60(1974), A19
- 13) R.G.Ward: Proceed. International sym.on the physical chemistry of iron and steel making (1982) p.VI-1
- 14) 伊藤 幸吉, 伊藤 秀雄, 河内 隆二, 佐藤 信吾: 鉄と鋼 67(1981), S.929
- 15) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤 真一: 鉄と鋼 58(1972), P.1363
- 16) J.J.Bikerman: "FOAMS" [Springer-Verlag] (1973)
- 17) 表面工学講座3, 界面現象の基礎 (1973) (朝倉書店)
- 18) W.Kleppe, and F.Oeters: Arch.Eisenhüttenwes. 48(1977), p.193
- 19) 原 茂太, 生田 昌久, 北村 光章, 萩野 和巳: 鉄と鋼 69(1983), P.1152
- 20) J.H.Swisher, and C.L.McCabe: Trans.Met.Soc.AIME 230(1964), p.1669
- 21) T.B.King: J.Soc.Glass.Tech. 35(1951), p.241
- 22) C.F.Cooper, and J.A.Kitchener: JISI 193(1959), p.48
- 23) C.B.Yakobashibili: "SURFACE PROPERTIES OF WELDING FLUXES AND SLAGS" (1970) (Tekhnika)
- 24) S.Ross, and G.Nishioka: "FOAM(proceed. of symposium on Foams, 1975)" (1976), p.17 (Academic Press)