

© 1992 ISIJ

解 説

冶金プロセスにおけるスラグのフォーミング
機構とその制御原 茂 太*・萩 野 和 己*²

Slag-Foaming Phenomena and the Suppression

Shigeta HARA and Kazumi OGINO

1. はじめに

溶銑脱珪, 脱りん, 脱硫など予備精錬プロセスの発展がめざましいが, これらプロセスを鑄床や取鍋, 混銑車などで行うとスラグが激しく泡立ち, 作業性をそこなうことが知られている。現在, 開発中の鉄鉱石やクロム鉱石の溶融還元プロセスでも, スラグフォーミングの制御は重要な技術的課題の一つである。スラグのフォーミング現象は古くは平炉製鋼, 近年の酸素転炉においても問題とされてきた。このスラグのフォーミング現象は鉄鋼基礎共同研究会「界面移動現象部会」の主題一つとして取り上げられ, 検討が行われた¹⁾。ここでは, スラグのフォーミング現象に関する現在の理解を述べ, スラグのフォーミングの機構, 実操業において採用されたフォーミングレベルの予知・検知方法とその制御法についての考え方を概観する。

2. 溶液系での泡と泡立ち

日常に見られる泡や泡立ち現象の知識は, スラグのフォーミング現象の理解に多くの示唆を与える。水中の毛細管に空気を吹き込んでも泡の層は形成されないが, 溶液系では, 時として溶液中には気泡が細かく分散した分散気泡層とその上部に泡の層が見られる。一般的に, 泡と呼んでいる用語には気泡 (Bubble), 泡沫 (Foam, Froth), 分散気泡 (Dispersed gas) があるが, これらは区別すべきである。気泡は分散気泡や泡沫を構成する気体粒子の一つ一つを言う。これに対し, 泡沫はビールの泡のように気泡が多数集合し, 互いに薄い液体や固体膜により隔てられたものであり, 分散気泡は多数の気泡が液体または固体中に浮かんだものである。泡沫と分散気泡との形態的相違は本質的な相違と関わる。薄膜集合系である泡沫層は, 構成膜それ自体の安定性が系全体の安定度を支配しており, 薄膜の破壊が系の安定度の低下,

すなわち消泡となる。分散気泡層は気泡の集合系であり, 系の安定度は液体の粘性と気泡の運動により支配され, 気泡の破壊が系の安定度を向上させる。したがって, 気泡の上昇と分離を促進することが消 (脱) 泡となる。一般的には, 純粋液体は泡立たないが, 溶液系や固体の懸濁した系に機械的外力を作用させると泡立ち現象は見られる。泡立った系を観察すると, 容易に泡立つが外力の作用がなくなるとすぐに消えてしまう系や, なかなか泡立たないが一度泡立つとなかなか消えない系などが見られる。このように, 泡の安定度により不安定泡沫系と安定泡沫系を区分する場合もあるが, その境界は必ずしも明確ではない²⁾。直感的には, 溶液系の泡立ちには泡立ちやすさ (起泡力, Foaming power) と気泡の安定度 (Foam stability) という二つの因子が関わっている。起泡力は溶液に一定の機械力を加えたとき気体が気泡として溶液中に分散し得る尺度と考えられ, 加えられた外力の強さや表面張力には関係するが, 薄膜の粘性や弾性には関係しないと言われる³⁾。他方, 泡の安定度は泡薄膜の表面粘性, 表面剛性, 動的表面張力など膜の表面性質に直接関係しており, その尺度として泡の寿命 (Foam life) がよく使われる³⁾。泡立つ系は混液か溶液であることはよく知られているが, なぜこのような系が泡立つかは不明な点が多い²⁾。現象的には, 起泡力のある液体が泡の安定化条件を満たしたときに泡立つ。泡沫層の形成は液体の表面積の増加によるエネルギー増大のプロセスであり, 熱力学的には不安定な系である。したがって, 表面張力の小さい溶液ほど起泡力は大きい, 泡沫系は機械的な力による形成とそれに続く膜液の流下や蒸発などによる膜厚の減少, 破壊を伴う動的非平衡系であり, 膜厚の減少に対する抵抗力の出現が, 系の安定度を決めている。このような抵抗力の出現の機構としては, ギブス弾性 (Gibbs elasticity), マランゴニ効果 (Marangoni effect), くさび効果 (Wedge effect) が知

平成 3 年 7 月 24 日受付 (Received July 24, 1991) (依頼解説)

* 大阪大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

Key words; slag-foaming; steelmaking; secondary refining; bath smelting; mechanism; suppression.

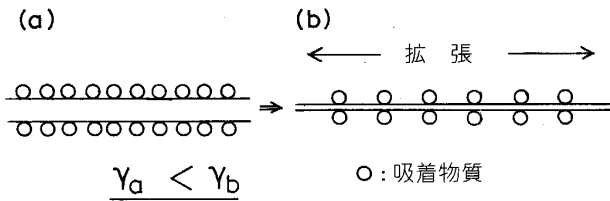


図 1 ギブス弾性の出現機構

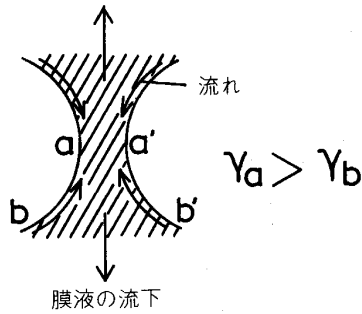


図 2 マランゴニ効果による気泡の安定化³⁾

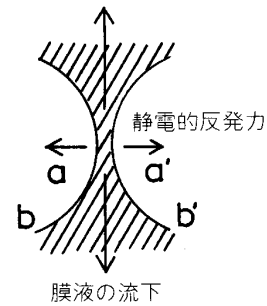


図 3 くさび効果による気泡の安定化³⁾

られている^{2)~7)}。

ギブス弾性は図 1 に示すように表面活性成分を吸着した液体薄膜の一部が体積を変えずに拡張されると、増加した表面に表面活性成分が膜液内部より移動して吸着し、それに見合って膜内部の表面活性成分の濃度が減少する。したがって、表面の吸着濃度は内部の濃度の減少に対応して低下する。その結果、拡張された表面張力の大きい部分と拡張されていない表面張力の小さい部分ができる。表面張力の大きな部分は縮小し、小さい部分は拡大することから膜の伸びに対する弾性力として働く機構を取る。マランゴニ効果は局所的な表面張力の大小により発生する流れが膜の変形に対する抵抗力となる現象である。図 2 のような成長しつつある気泡では、先に形成された面 b, b' では表面活性成分の吸着により、表面張力は γ_b まで低下しており、新しく形成された面 a, a' は表面活性成分の吸着の遅れにより高い表面張力 γ_a を持つ。いま、液の粘性が低く、表面活性成分の移動速度が速い場合には、 b, b' より a, a' に向かう急激な流れが発生し、気泡膜液の流下に対する抵抗力となる。ギブス弾性と相違は、前者が平衡値であり、後者は速度に依存する動的膜にのみ出現することにある。くさび効果はイオン性の液体の薄膜系にのみ出現する。図 3 のように気泡は系全体のエネルギーを減少しようとして、面 a, a' 、面 b, b' に囲まれた液体を排出しながらその膜厚を減じ、ついには合体する。ところで、溶液系が比較的大きなサイズの表面活性イオンを含む場合、膜表面のイオン濃度は内部より高く保持されており、気泡を隔てている膜の両側の表面に吸着した表面活性イオン間に働く静電的反発力は膜厚の減少と共に増す。この反発力は膜厚の減少につれて増し、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ cm にまで膜厚

が低下すると出現すると言われる⁴⁾。

それでは、実際の冶金反応系におけるスラグのフォーミング現象とこれら泡に関する知見とはどのように関わるのであろうか。冶金系では反応によるガスが気泡を形成しスラグ中を上昇してゆくが、融体の表面に達した泡は何らかの原因ですぐには破壊されず、ある寿命を持って表面に累積した場合、またスラグ中での浮上が遅れた場合にフォーミングが発生する。このとき、泡立った層が泡沫層であるか、気泡分散層であるかの区別が重要で、これにより泡の制御に対する考え方が異なる。

3. スラグフォーミング現象に関する基礎的研究

スラグのフォーミング機構を考える場合には、反応によるガス発生速度、泡の大きさなど発生側の因子と生成した泡の安定度を支配する因子とに分けて考える必要がある。基礎研究はこの観点からなされる。泡の安定化因子の検討には、一定流量で融体にガスを送り込みスラグ上面の上昇した高さの測定や、融体を泡立てた後にガスを止めて、気泡上面が泡の破壊により一定距離を降下するのに必要な時間(泡寿命)の測定などで行う場合が多い。この種の先駆的な COOPER と KITCHNER⁸⁾ による研究によれば、CaO-SiO₂ 系融体はほとんど泡立たないが、図 4 のように CaO/SiO₂ のモル比の値が 1.0 以下で、少量(0.2~1.8%)の P₂O₅ を添加すると泡の安定度は増す。また温度が低下すると増すが、その温度依存性はバルク融体の粘性のそれより大きい。したがって、バルク粘性の高いことは重要な因子ではあるが、それだけでは不十分で、表面活性成分の P₂O₅ の存在が泡膜の表面弾性を増し泡を安定化すると考えた。SWISHER と MACABE⁹⁾ は類似した装置で CaO-SiO₂ 系融体に Cr₂O₃ を加えた場合を調べ、図 5 の結果を得た。泡の寿命は CaO/SiO₂ 比が低下すると増加し、温度の増加と共に減少する。この場合も、泡の崩壊過程の活性化エネルギーはバルク融体の粘性流動のそれより 2 倍以上大きい。Cr₂O₃ を添加すると泡の寿命は、図 6 のように融体が均一液体領域にある約 0.4 mol% までは濃度と共に増すが、二液相分離領域内にある 1.0 mol% と 1.5 mol% の

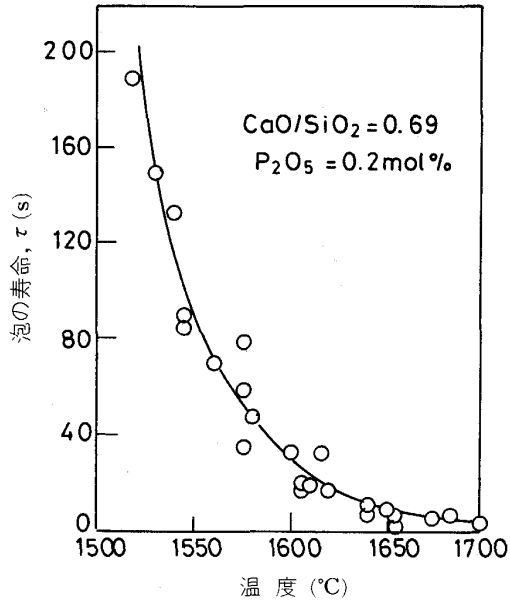


図4 P_2O_5 を含む CaO-SiO_2 系融体の泡の寿命⁸⁾

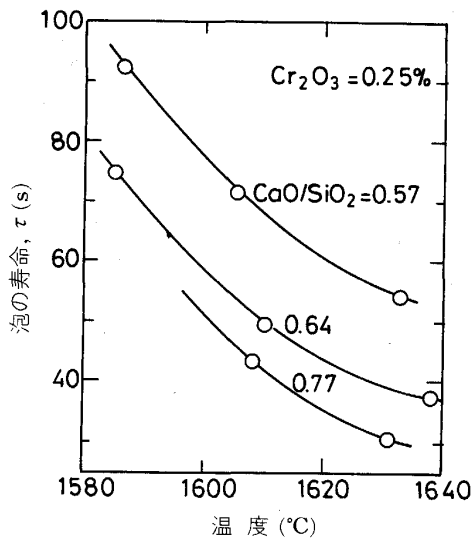


図5 Cr_2O_3 を含む CaO-SiO_2 系融体の泡の寿命⁹⁾

間では急激に減少する。類似した現象は二液相分離領域を持つメチルアセテート-エチレングリコール混液系でも見られる¹⁰⁾。SWISHER らによれば、 CaO-SiO_2 系に Cr_2O_3 を添加すると表面張力は低下するが、二液相分離領域に入るとその低下は停滞する。ギブスの吸着等温式を仮定すると、 Cr_2O_3 の表面過剰量は $10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ 程度で、安定泡沫を作る水溶液系の値 10^{-9} mol/cm^2 に比べてかなり小さい。これは、ギブス弾性が出現する可能性が少ないことを意味し、マランゴニ効果による泡の安定機構を考えている。 CaO-SiO_2 系に同様な効果を有する Fe_2O_3 や V_2O_5 の作用¹¹⁾ も同じ機構であろうと推察している。酸化物系融体の泡立ち性と表面層の粘性との関係を調べた研究¹²⁾ によれば、融体の低い表面張力や高い粘性が単独では必ずしも泡の安定性に寄与せず、

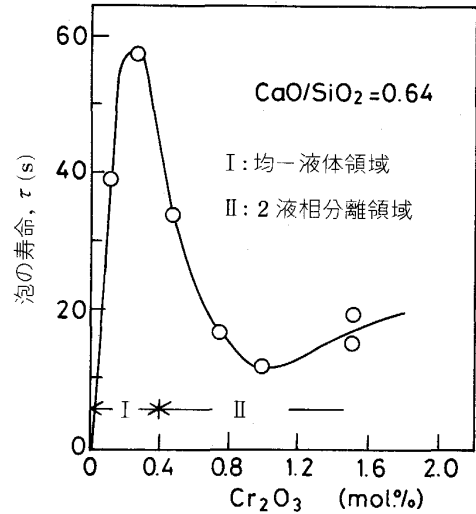


図6 CaO-SiO_2 系融体の泡の寿命の Cr_2O_3 添加量による変化⁹⁾

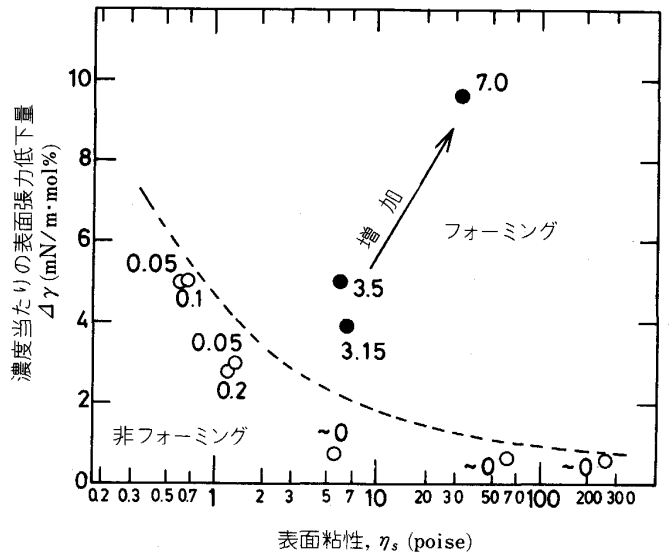


図7 酸化物融体の泡立ち性に及ぼす表面粘性、濃度変化に伴う表面張力の変化の影響(数字は一定ガス流量化のフォーミングレベル)¹²⁾

泡の安定化には図7のように泡膜の粘性と動的表面張力の二つの因子が重要である。

実際の冶金スラグとして興味のある $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系融体に MgO を加えた場合、POPEL¹³⁾ は泡の寿命、泡立ち性ともに増すことを見出し、表面粘性の測定から MgO の添加はバルクの粘性を低下させるが、表面の粘性を二倍以上増加させることからスラグ気泡は安定化すると考えた。NECHKIN ら¹⁴⁾ によると同様なスラグに CaO を加えると $\text{CaO/SiO}_2 = 1.5\sim 1.6$ 付近で激しい泡立ちが起こり、泡の寿命も長くなるが、1.7になると小さくなる。 MgO にも同様な効果があり、スラグ表面層に一定の規則正しいクラスター(カルシウムフェライト、マグネシウムフェライトのような擬分子)の形成を考え

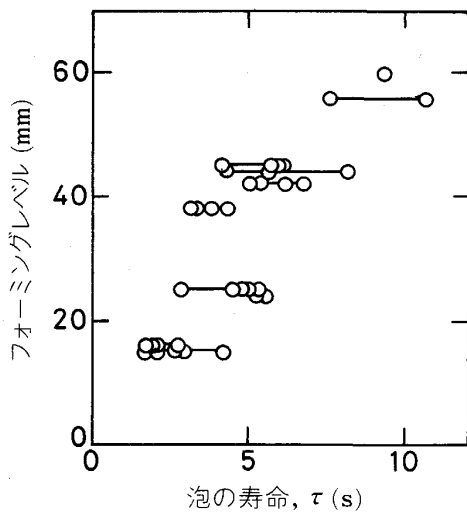


図8 泡の寿命と一定ガス流量下のフォーミングレベルとの関係¹⁵⁾

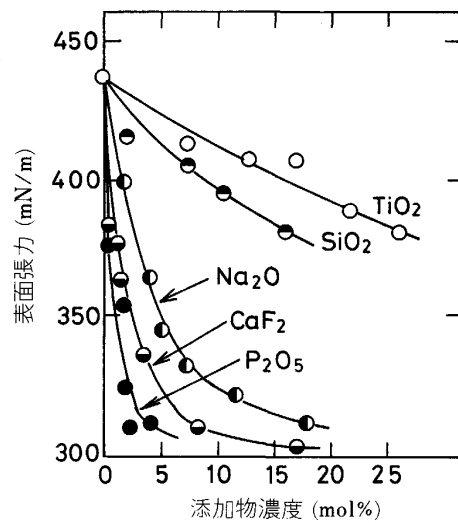


図10 Fe₂O₃-CaO-SiO₂系融体の表面張力の添加物による変化¹⁷⁾

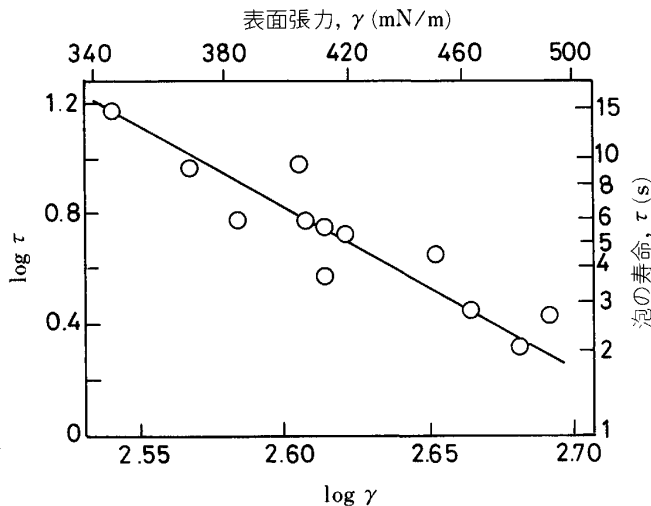


図9 泡の寿命と表面張力との関係¹⁵⁾

た. 原ら¹⁵⁾は FeO-CaO-SiO₂ 系融体に一定流量のガスを流した場合, フォーミングレベルと泡寿命の間に図8のような良い相関があることを見出した. 転炉において, 立川ら¹⁶⁾は泡立ちが泡の生成過程とある寿命をもつ泡の崩壊過程と考え, 第一近似としてスラグ層の高さ H_s に次の式を与えた.

$$dH_s/dt = Q - (H_s - H_s^\infty)/\tau \dots\dots\dots(1)$$

ここで, H_s^∞ はある基準高さ, Q は泡立ち生成速度, τ は泡の崩壊の時定数であり泡の寿命に相当する. 定常状態 ($dH_s/dt = 0$) では, 泡の高さ ΔH は $\Delta H = H_s - H_s^\infty = \tau Q$ となり, Q が一定の場合には泡立ち高さとして泡の寿命を示す図8の関係と一致する. それでは, 泡の寿命が何で決まるかが問題となる. 現象的には, 図9のように表面張力の低下は泡の寿命を増す¹⁵⁾. SiO₂ の増加は泡の寿命を増す傾向はあるが, 融体の粘性と泡の寿命との間には直接的な関係は見出されない. いま, 泡の一生を気泡の発生, 合体による成長そして破壊に至る過程と

すれば, 気泡サイズの減少は泡の寿命の増加につながると考えられる. 多孔質板を用いて溶液系で気泡を形成した場合, 生成する気泡径は表面張力の低下により減少することが知られており⁵⁾, 表面張力の低下による気泡径の減少も泡の寿命の増加に関わると思われる. これは同じ融体であっても非常に小さい気泡を形成した場合, 泡の寿命, 泡立ち性ともに増す¹⁵⁾ ことからわかる. 泡を作る気体を Ar ガスから反応性のある Ar + 3% H₂ ガスに変えると, 同じ毛細管で気泡を生成しても, 気泡のサイズは小さくなり泡の寿命も泡立ち性も増す¹⁵⁾. CaO-SiO₂-Fe₂O₃ の融体に Na₂O, CaF₂, P₂O₅ などを添加すると図10のように表面張力は低下する¹⁷⁾. これら添加物は酸化鉄を含む融体の泡立ち性を増し, 泡の寿命をも増加¹⁵⁾ させるが, ギブスの吸着等温式より計算される表面過剰量は 1~2% の P₂O₅ や 10% 程度の Na₂O, CaF₂ の添加では $2 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 程度であり, 水溶液系の発泡剤の約 1/10 にすぎない. また, Na₂O や CaF₂ は珪酸塩系融体ではネットワークを破壊する成分であることからバルク粘性を低下させることが知られており, そのようなネットワークを破壊する成分が表面に過剰に存在すると, 表面の粘性の増加につながるとは考えにくい. したがって, このような表面活性成分の効果は, 表面張力の低下による気泡サイズの減少と動的表面張力の増加, いわゆるマランゴニ効果が泡寿命の増加に関与すると考えられる. 北村ら¹⁸⁾は, 溶銑脱珪時のスラグに近い Fe₂O₃-MnO-CaO-SiO₂ 系融体への Ar ガスの吹込み実験を行い, 最大の泡成ちは SiO₂ 飽和に近い均一融体領域で起こり, SiO₂ 飽和領域に入ると低下する結果を得ている. この現象は CaO-SiO₂ 系融体に Cr₂O₃ を添加した場合と共通点があり, 飽和領域内では濃度の変動による表面張力の変化は出現しないことから, 泡膜内で局所的な濃度変化が起こってもマランゴニ

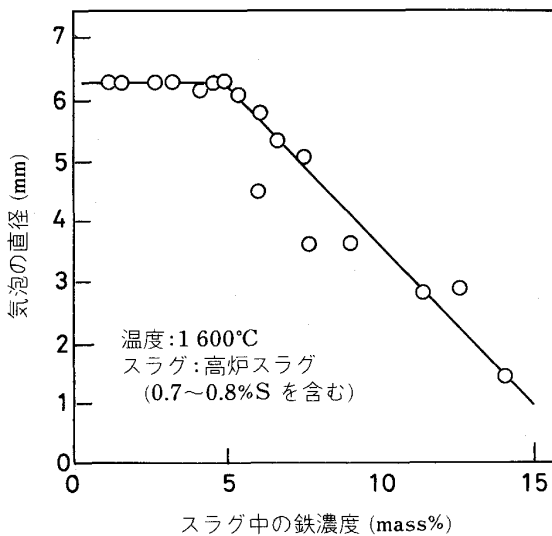


図 11 スラグ-メタル界面で発生する気泡直径のスラグ中の鉄濃度による変化²¹⁾

効果による抵抗力の出現は期待できないこととなる。ITO, FRUEHAN は¹⁹⁾ FeO-CaO-SiO₂ 融体に毛細管を通して Ar ガスを送り込む実験から、泡の寿命に相当する泡立ち指標 (Foaming index) を融体の粘性、表面張力の関数として与えた。YOON, SHIN²⁰⁾ も同様な手法で表面活性成分や炭材を添加した際のスラグフォーミング挙動を調べた。これらの研究においては、用いた吹込みノズルの内径が 2.1 mm, 2.5 mm と大きく、形成される気泡径も大きくなることから、実際のプロセスの泡の特徴を良く再現しているかに幾分疑問が残る。

最近、実際の操業条件に近い反応によって発生したガスによるスラグの泡立ちが、透過 X 線を用いる直接観察により調べられている。酸化鉄を含むスラグ融体と炭素飽和鉄間の反応状況の観察では²¹⁾、スラグの塩基度により状況は幾分異なるが、メタル上に密度の高いスラグ層が存在し、その上には泡立ち層が形成されていることが認められる。この状況は融体にガスを吹き込んだ場合と類似している。相違点は図 11 のように、反応により生成する気泡直径がスラグ中の鉄濃度の増加、すなわち、ガス発生速度が増すと減少することにある。スラグのフォーミング高さは図 12 のように、気泡直径の変化と関わっており、細かい気泡が発生している場合には泡成りは激しく、気泡直径が増すと急速に泡成りは低下する。これはガス吹込みの場合、気泡のサイズが小さいほど高い泡立ち性を示すという観察とも対応しており、微細気泡が形成され、合体しながら成長し破壊に至るプロセスが泡の寿命と関係することを示唆している。

それでは、反応の激しさと気泡の大きさはどのように関わるのであろうか。寺島ら²²⁾、荻林²³⁾、小川と徳光²⁴⁾ は気泡に働く浮力とメタル上の気泡に作用する表面張力、界面張力の力学的釣合いから、臨界直径を計算

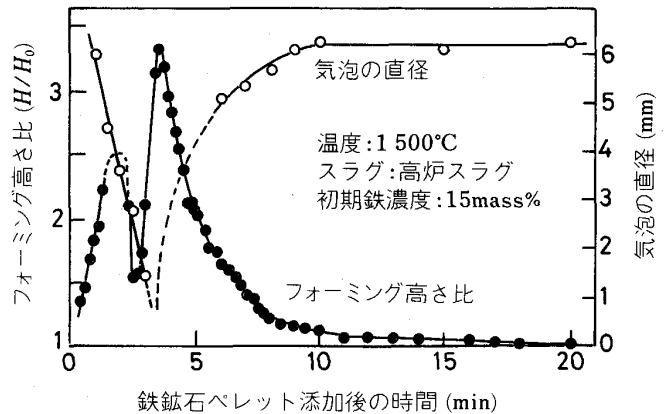


図 12 反応により発生する気泡の直径とスラグのフォーミング高さ²¹⁾

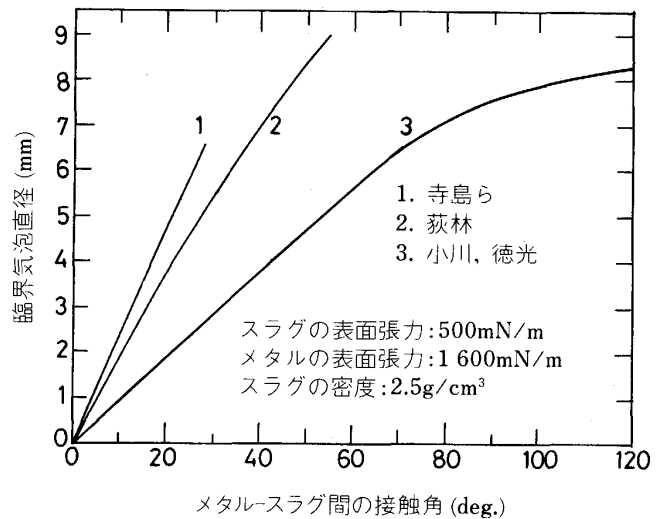


図 13 界面で発生できる臨界気泡直径のスラグ-メタル間の接触角による変化

し図 13 の関係を得ている。この結果は直径数 mm の気泡については X 線による観察結果と対応しているが、ガス発生速度が早く、1 mm 以下の微細な気泡を生成する過程にも適用できるかは明確ではない。向井は界面攪乱を考慮した微細気泡の生成機構²⁵⁾を、原らは反応界面での局所的な表面張力差に起因するマランゴニ効果による微細気泡の形成機構²⁶⁾を考えているが、微細な気泡の形成機構の解明は今後の課題であろう。

4. 実操業におけるフォーミング現象

4.1 製鋼過程におけるスラグのフォーミング

製鋼過程のフォーミング現象は平炉操業で多量のガスを発生する酸化物を含む原料を装入した場合に見られ、フォーミング層にはスラグ、きわめて細かい未溶解石灰、ドロマイトなどを含む³⁾。その機構には、粘性、表面の性質と構造、均一性などスラグの物理化学的性質、スラグ-メタル間の反応特性、平炉の火点の放射特性などが

関わると言われる³⁾。いずれにせよ、反応で発生したガスによる気泡がなんらかの状況で安定化されたとき出現する。一般的には、泡立ちやすいスラグは粘性が高く、酸性スラグはより泡立ちやすい²⁷⁾が、NECHKINら¹⁴⁾の結果では、CaO/SiO₂比=1.4~1.5で最大となる。KOZAKEVITCHの整理では²⁷⁾、スラグの泡立ち性は2CaO·SiO₂の組成を境としSiO₂が増すと共に増加するように見える。DAVISの実験²⁸⁾では2CaO·SiO₂の部分晶出がスラグの泡立ちを助長することを示したが、実際の平炉では泡立つスラグ組成と2CaO·SiO₂の部分晶出領域とは必ずしも明確には対応しない²⁷⁾。このように固体懸濁物の存在がフォーミングに寄与するかは明確ではない。スラグのフォーミングを引き起こすのは反応により発生するガスであり、スラグ-メタル界面で発生するガス気泡は極めて細かく、大きな運動エネルギーを持たずスラグ層をすばやく通過することが困難であるから泡立ちに寄与する。メタル-耐火物(炉壁、炉床)界面で生成するガス気泡はそれに対して大きく、浮上エネルギーも大きいので泡立ちの原因には成りにくい。COガス気泡の形成はメタルに対して濡れにくい固体面で容易に進行することを考慮すれば、スラグ中の未溶解のCaOやMgO、Cr₂O₃などの固体粒子はガス発生サイズを提供して脱炭を促進し、フォーミングの原因となるとも考えられる。

LD転炉において脱炭・脱りん反応が急速に進行している場合、スラグ中に懸濁するメタル粒は70%にも達し²⁷⁾、スラグ-メタル界面積は著しく大きく、脱炭反応は急激に進行する。溶銑の脱珪と造滓剤の滓化によりスラグが泡立ちに適した組成になると、激しいフォーミングが起こる²⁷⁾。平炉のフォーミングとの相違はメタル-ガス-スラグ-エマルジョン系を構成することにある²⁷⁾。60t上底吹き転炉についてのWARD²⁹⁾の報告によれば、スラグが融点以下にある組成でフォーミングが発生するが、融点以上にある組成では見られない。すなわち、MgOや2CaO·SiO₂の晶出が予測されるスラグは激しく泡立つ。WARDはこのような激しいフォーミング現象は2CaO·SiO₂やMgOなど固体の晶出とそれに伴うCOガスの急激な増加と関わることを示唆した。立川¹⁶⁾は1.5tおよび170t転炉の泡立ちを生成した泡がある時定数τをもって崩壊する過程ととらえ、τとCaO/SiO₂の間に図14の関係を得た。酸性になると急速に泡が安定化し、その組成は2CaO·SiO₂より酸性側に位置している。また、排滓してスラグ量を半分としても、その量にみあうスラグレベルの低下は見られないこと、吹錬ガスを酸素から窒素に切り換えてもフォーミングが継続することからスラグ-メタル反応がフォーミングを引き起こすと考えた。鉄鉱石の投入は破泡と起泡の両効果があり、粉コークスや生石灰の装入がスラグ高さの低下に寄与することを認めた。転炉壁に設けた開口部より粉コー

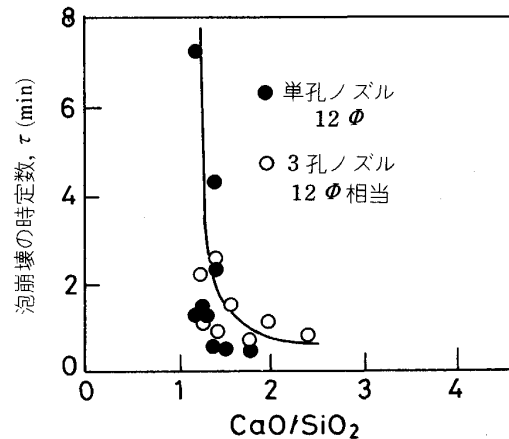


図14 転炉における泡の崩壊の時定数, τの塩基度による変化¹⁶⁾

クス、石炭粉の吹込み³⁰⁾や、揮発成分を含むピッチ・タール系材料をスラグ-メタル界面に投入し大きな泡を発生させることがフォーミングを抑制する³¹⁾。このような手法により泡の制御に有効なことはKLEPPEとOETERS³²⁾が行ったフォーミング現象を気泡塔としてモデル化した研究は必ずしも実情に合致しないと思われる。

4.2 溶銑脱珪処理時の泡立ち

伊藤ら³³⁾は300t混銑車を用いた溶銑の脱珪処理プロセスでのスラグのフォーミングを調査し、その制御法を検討した。スラグのフォーミング高さは図15のように生成スラグ量と強く相関し、表面張力の小さいスラグがフォーミングしやすいとの結果を得た。これに対して、スラグの粘性の影響は小さく、泡立ったスラグほど粒鉄の含有率が高いことや、処理温度の降下の無い場合にはフォーミングがほとんど見られないことから、処理中の溶銑温度の低下に伴う析出炭素と脱珪スラグ中の酸化鉄との反応に伴うCOガスもフォーミングに関与してい

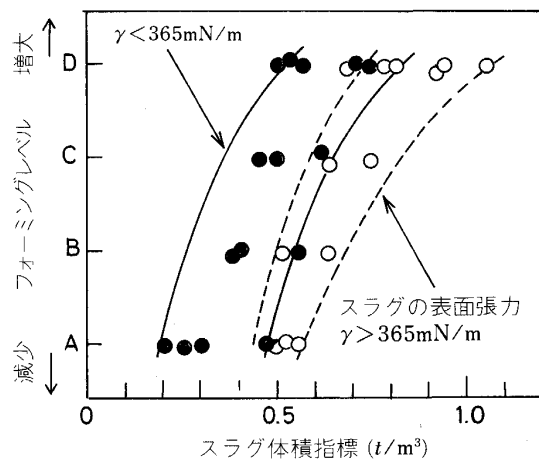


図15 脱珪処理時のフォーミングレベルに及ぼすスラグ体積、表面張力の影響³²⁾

るのではないかと考えた。また、スラグ中へのガス吹込みを行う小型のるつぽ実験からガスの種類が酸化性<中性<還元性の順で泡立ち性が増すことを示した。これらの結果から処理時のフォーミングの制御法として、中間除滓、スラグ表面張力を高く保持する高 FeO 操業、スラグへの空気の吹込みなどを実施し、その効果を認めた。北村ら¹⁸⁾は 100 kg 規模の実験炉で CaO-SiO₂-Fe₂O₃-MnO スラグ中にガスを吹き込む場合、Ar のような中性ガスよりも CO や CO₂ のような反応性のガスが泡立ちを助長することを示した。奥田ら³⁴⁾は混鉄車での溶銑の脱珪処理時のフォーミングレベルをマイクロ波レベル計で計測し、泡立ち高さはスラグ量には依存せず、スラグ中の P₂O₅ 濃度の増加が泡立ち性を増すことを示した。これらの報告をまとめると、いずれにせよ脱珪過程におけるフォーミング現象は脱珪剤として用いられる酸化剤が銑鉄中の炭素の酸化に使われて CO ガスが発生し、スラグが泡立ちに適した組成になると激しいスラグフォーミングが発生する。これは、製鋼スラグの場合と大きくは異なる。反応による CO ガスの発生速度と泡膜の安定化因子によりフォーミング現象は支配されていると言えよう。したがって、泡立ちの制御には脱珪剤の脱珪効率の向上と泡の安定度を低下させるスラグ組成(表面活性成分 SiO₂, P₂O₅ などの低いスラグ)の選択、発生した気泡の機械的もしくは化学的方法による破壊が重要であると考えられる。このような手段として炭材の適切な投入による泡の抑制³⁵⁾があり、炭材のフォーミングの抑制効果は溶銑の脱りん処理の場合にも、非常に有効である³⁶⁾との報告もある。

4.3 鉄鉱石の溶融還元プロセスの泡立ち

鉄鉱石の溶融還元プロセスでもフォーミングの制御は

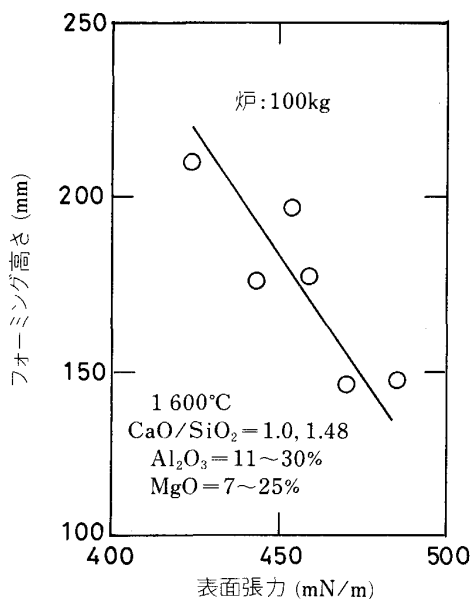


図 16 鉄鉱石の溶融還元時のフォーミング高さに及ぼすスラグの表面張力³⁷⁾

重要な課題である。平田ら³⁷⁾によれば、100 kg 規模の炉で溶銑上に鉄ペレットを連続供給して還元反応を進行した場合、融体の CaO/SiO₂ 比の低下とともにフォーミング高さは増し、図 16 のようにスラグの表面張力の増加と共に減少するが粘性とは明確な関係は無い。溶銑の脱珪処理の場合と同様に P₂O₅ の増加や Fe³⁺ の増加(スラグ浴の酸化の状態)により、スラグ高さは増す。他方、図 17 に示すようにスラグ浴中の過剰の炭材の存在がフォーミングレベルの制御につながる。このように、溶融還元プロセスにおいても今まで述べてきた他のプロセスと類似した傾向が見られる。すなわち、フォーミング現象はスラグの組成に依存し、特に表面張力に関わり、融体の粘性については明確な関係が得られない。また、炭材の存在が泡の抑制に効果的なことも共通している。

5. スラグフォーミングの予知・検知

実炉でのフォーミングの制御のためには、フォーミングの状況を的確に把握する必要がある。表 1 に示すようなさまざまな予知・検知法が試みられた。(1)マイクロ波の利用^{45)~48)}(2)音響測定⁴³⁾⁴⁴⁾(3)振動・歪み・荷重測定^{45)~48)}(4)浮力測定⁴⁹⁾(5)抵抗変化の測定⁵⁰⁾(6)画像解析^{51)~54)}(7)位置の直接測定⁵⁵⁾(8)炉内圧力の測定⁵⁶⁾など多岐にわたっている。間接的な方法であるマイクロ波や音響の測定は炉内のダストやヒュームにより測定値が変動するため、環境対策が必要であり、この発生が無い条件ではかなり有効な方法とされる。ランスや炉体に働く振動や歪み、荷重などの測定も間接的な方法であり、測定用ロードセルの設置法に関して相應の工夫が必要とされるが、検出方法として有効である。脱りん処理で VS クリーナーの浮力を利用したスラグ面検知センサーを用いた例では、スラグ性状の影響を受けるとされる。湯面測定用サブランスや転炉のサブラン

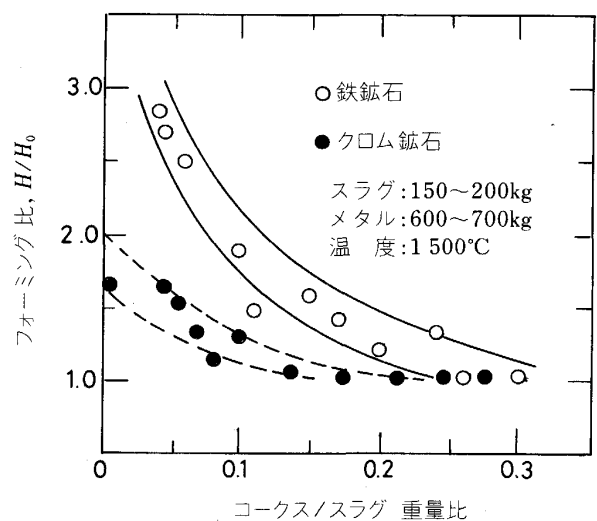


図 17 溶融還元プロセスにおける炭材の共存によるスラグフォーミングの抑止効果³⁷⁾

表 1 スラグフォーミングの予知・検出法と適用例

原 理	測定方式	適用例と評価
マイクロ波の利用	マイクロ波レベル計	転炉, 試験的調査 転炉, 精度良, 環境対策要 脱珪時, 推定可, 定量性低い
音響変化	音響の測定	転炉の炉口, 試験的, 環境対策要, 転炉上吹きランス近傍, 予知には不十分 転炉輻射煙道, スロピング発生率 22.8→5.8%に低下, トービードカーによる溶銑予備処理, 比較的良好
振動・荷重・歪み・測定	振動計方式 荷重測定方式 振動計方式 加速振動計方式	転炉上吹きランス, 工程に利用 転炉ランスキャリッジ部, 操業に利用, 発生率 7%以下に低下 転炉炉体, 試験的 トービードカーによる溶銑予備処理, 比較的良好
浮力変化	ラグ厚センサー	溶銑脱りん, 試験的, スラグ性状の影響有
電気抵抗測定	電極間の抵抗測定	転炉の湯面測定プローブ, 試験的, 精度良好, 大型溶融還元炉, かなり確実に検出可能
画像解析	ITVの画像処理	転炉出鋼口, 発生率の低減(10→0.5%)
位置測定	鉄棒挿入スラグ付着	小型溶融還元炉, 簡便, 小型炉に適す
圧力測定	炉内圧力の測定	転炉出鋼口, 試験的

スに電極を固定し、電極間の抵抗変化よりスラグ位置を検出する方法は直接法であり、転炉や大型溶融還元炉に適用して好結果を得たとの報告がある。炉内に鉄棒を挿入し、スラグ付着位置からフォーミング高さを検知する方法は直接法であり、その信頼性も高いが、その適用範囲は比較的小型炉に限られており、また連続化は困難が伴う。炉口の状況をモニターテレビで画像とし、画像解析の手法により検知する方法が有効であるとの報告もある。いずれの方法にも特徴があるが、検出精度、簡便さ、フォーミングの抑制作業までの許容時間などの観点から選択される。

6. 冶金プロセスにおける泡の安定化機構とその制御

スラグのフォーミング現象は上述のように、反応により多量の微細気泡が発生し、微細気泡は融体より脱離が困難なことから、スラグ表面に累積する。さらに、何らかの状況でスラグ気泡膜の安定度が増し、合体や破壊が遅れた場合に起こる。スラグ気泡の安定化因子はプロセスごとに幾分異なるが、共通因子としては、スラグの表面張力が低いことが上げられる。すなわち、スラグ中の表面活性成分が泡膜の安定に関わっている。メタル面で生成される気泡の大きさが気泡に働く浮力と界面張力および表面張力の釣合いで決まるとすれば、スラグの表面張力の大小は泡の大きさに関係するが、実際のスラグの組成変動範囲での表面張力の変化から計算される気泡のサイズの変化はそれほど大きくない。むしろ、表面張力の小さい融体は表面活性成分を含むことから、マランゴニ効果を誘起して、ある時は泡膜の厚みの減少に対する抵抗力となり、時としては微細気泡を形成し泡寿命の増加に寄与する。また、反応により発生するガスでスラグが泡立つのであるから、ガス発生速度が泡立ち高さに関わるの言うまでもない。反応による気泡の発生にはスラグ組成は当然関わるが、その関与には二つの側面が

あると思われる。一つはガス発生速度であり、他の一つは発生する泡のサイズの問題である。反応によるガス発生が多くても、形成する気泡のサイズが大きければ、気泡は大きな浮力を受けてすばやく脱離する傾向が強い。しかし、反応速度が増すと微細気泡が生成し、泡の寿命を増す。この理由としては、おそらくはマランゴニ効果が主要な役割を果たしているのではないと思われる。しかしながら、還元反応の速度と微細気泡の生成の問題は定量的な取扱いを含めて今後検討すべき重要な課題である。また、この問題の解析には界面における反応機構の解明と並んでスラグ融体の物性値、特に酸化鉄を含むスラグの表面物性に関するデータの蓄積が望まれる。

冶金スラグの泡は、溶液系のものとは膜液の厚みの点では幾分異なるが、特に激しいフォーミングを引き起こす場合は泡沫層としての特徴を備えており、溶液系での泡の抑制法の幾つかは適用が可能だと思われる。たとえば、強い攪拌をさける、容器の形状を上開きにする、粗面の多孔体を入れない、界面活性剤の濃度を減らすなどである。また、破泡法としては、温度変化、機械力、反応性固体もしくは気体との接触、電気二重層の反発を弱める添加物が例として上げられる。炭素質の材料の投入が泡の破壊を伴う非常に有効なフォーミングの抑制法であることが認められているが、最近著者が行った単独気泡と炭材との接触実験では、ある地点で気泡と炭材が接触すると、その点で還元反応の進行→酸化鉄濃度の低下→表面張力の低下による接触点を中心とする泡膜の拡張→膜厚の減少→破壊と言う破泡過程をとる。このように、炭材の添加によるフォーミングの抑制法も、化学的な破泡の一つとも言えよう。

7. おわりに

スラグのフォーミング現象は古くから冶金プロセスの操業性を悪化させるものとして関心を持たれてきたが、

その取扱いは現象論的なものが主流を占めてきた。この現象の理解は、鉄鋼基礎共同研究会「界面移動現象部会」の活動を通じて、特に、X線透視法による現象の観察がその構造や機構を考える有力な手段を与え、大きく進展した。今後の展開すべき方向としては、スラグフォーミング現象の定量的な取扱いとこれに基づく反応容器の最適化、さらに今回の議論には含まれていない突発的なフォーミング (Catastrophic foaming) の問題がある。また、スラグ融体の表面の性質に関する情報は、表面張力を除けばほとんど利用できないのが実状である。この方面の研究の今後の進展が望まれる。

本稿のは多くは「界面移動現象部会」における議論およびその成果に負っている。徳田部会長をはじめ議論に参加された関係委員各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 金属製錬プロセスにおける高温界面現象 (鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会編) (1991)
- 2) J. A. KITCHENER and C. F. COOPER: Quarterly Rev. of the Chem. Soc., **13** (1959), p. 71
- 3) V. I. YABOISKII 著, 荻野和己, 森 一美, 大森康男, 郡司好喜 訳: 鋼精錬過程の理論 (1971), p. 163 [日本学術振興会]
- 4) 実験化学講座 7, 界面化学 (日本化学会編) (1970) [丸善]
- 5) 気泡・液滴工学 (化学工学協会編) (1969) [日刊工業新聞]
- 6) 表面工学講座 3 界面現象の基礎 (1973) [朝倉書店]
- 7) J. J. BIKERMAN: Foam (1973) [Springer-Verlag]
- 8) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: Iron Steel Inst. Jpn., **193** (1959), p. 48
- 9) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 1699
- 10) S. ROSS and G. NISHIOKA: Foam (Proc. Symp. Foam, 1975) (1976), p. 17 [Academic Press]
- 11) C. F. COOPER and C. L. McCABE: Physical Chemistry of Process Metallurgy Part I, ed. by S. St. PIERE (1964), p. 117 [Interscience, New York]
- 12) 原 茂太, 柚木孝之, 荻野和己: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2182
- 13) S. I. POPEL', V. I. SOKOLOV and V. G. KOPACHENOV: Sb. Naych. Trudov. Yralisbogo Politekh. Inst. (1963) 126, p. 24
- 14) Yu. M. NECHN, V. A. KUDRIN and V. I. YABOISKII: Izvest. VUZov. Chernaya Met. (1963) 3, p. 53
- 15) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和己: 鉄と鋼, **9** (1983), p. 1152
- 16) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政衛, 白石惟光: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 92, **56** (1970), S72, **60** (1974), A19
- 17) S. I. POPEL': Met. Shlaki i Primenenie ikh v Stroito (Metallurgical Slags and Their Use in Building) Akad. Stroito i Arkhtekt., SSSR, Ural' sk Filial (1962), p. 97
- 18) 北村信也, 大河平和男, 田中 新, 土居正純: 鉄と鋼, **69** (1983), S15
- 19) K. ITO and R. J. FRUEHAN: Steel Res., **69** (1989), p. 151
- 20) J. K. YOON and M. K. SHIN: Proc. SRNC 90 (1990), p. 97
- 21) 小川雄司, 徳光直樹, 石川英毅: 界面移動現象部会資料 (界面 8-10) (1989)
- 22) 寺田英俊, 中村 崇, 向井楠宏: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1132
- 23) 荻林成章: 界面移動現象部会資料 (界面 10-3) (1990)
- 24) 柴田 清, 北村寿宏, 徳光直樹: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 2011
- 25) 向井楠宏: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 260
- 26) 原 茂太, 荻野和己: 界面移動現象部会資料 (界面 10-10) (1990)
- 27) P. KOZAKEVITCH: J. Met., **21** (1969), p. 57
- 28) H. M. DAVIS: AIME Open Hearth Furnace Proceed., **32** (1949), p. 238
- 29) R. G. WARD: Proc. International Symp. on the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking (1982), VI-1
- 30) 公開特許広報 (A) 昭 60-156311
- 31) 公開特許報 (A) 昭 59-205410
- 32) W. KLEPPE and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., **48** (1977), p. 193
- 33) 伊藤幸良, 伊藤秀雄, 河内雄二, 佐藤信吾: 鉄と鋼, **7** (1981), S135
- 34) 奥田康介, 河村皓二, 古河高司, 永田俊介, 浦澤嘉記, 中嶋耕二: 鉄と鋼, **70** (1984), S855
- 35) 私信 (住友金属工業(株)鹿島製鉄所)
- 36) 鶴岡重雄, 木内啓嗣, 山本誠司, 木下潤一, 相田英二, 中島潤二, 古田仁司: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 48
- 37) 平田 浩, 松尾充高, 片山裕之, 石川英毅, 梶岡博幸, 徳光直樹: 鉄と鋼, **72** (1984), S970, S971, **73** (1985), S816
- 38) 小林純夫, 鳩野哲男, 栗山 明: 鉄と鋼, **67** (1981), S223
- 39) 酒井一夫, 市原 清, 大前松夫, 鳩野哲男, 加藤木健: 鉄と鋼, **67** (1981), S224
- 40) 守家惇郎, 岸田 達, 市原 清, 小林純夫, 鳩野哲男: 鉄と鋼, **68** (1982), S189
- 41) 小林純夫, 鳩野哲男, 加藤木健, 栗山 明, 市原 清: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 51
- 42) 鳩野哲男, 小林純夫, 北門達夫, 岡田 剛, 犬井正彦: 鉄と鋼, **73** (1987), S164
- 43) 古垣一成, 松永 久, 富永忠男, 荒木英夫, 瀬野昭夫, 松本静夫: 鉄と鋼, **64** (1978), S570
- 44) 古田 仁, 新飼昭夫, 野本一仁, 副島 薫, 尾勢澤夫, 佐藤三郎: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 47
- 45) 飯田義治, 江本寛治, 大西正之, 平山勝久, 山田博右, 小川正勝, 増田康男: 鉄と鋼, **65** (1979), S204
- 46) 副島利行, 松井秀雄, 中島慎一, 波戸口守一, 星川郁生, 加藤 稔: 鉄と鋼, **72** (1986), S1031
- 47) 副島利行, 小林潤吉, 坪根 巖, 波戸口守一, 前田真一, 竹添英孝: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 240
- 48) 竹添英孝, 坪根 巖, 東 洵, 波戸口守一, 山名 寿, 高島道久: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1188
- 49) 鷲尾 勝, 浜上和久, 山田博右, 大西正之, 竹内秀次, 野崎 努: 金属製錬プロセスにおける高温界面現象 (鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会編) (1991), p. 75
- 50) 山内雅夫, 茨城哲治, 金本通隆, 松尾充高, 平田 浩, 大野剛正: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1075
- 51) H. ISO, K. ARIMA and M. KANEMOTO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 382
- 52) 村木靖徳, 小林周司, 長谷川輝之, 織田 実, 宮原弘明, 吉野正人: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 217
- 53) 織田 実, 吉野正人, 村木靖徳, 長谷川輝之: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1185
- 54) M. ODA, M. YOSHINO, Y. MURAKI and T. HASEGAWA: Proc. 6th International Iron and Steel Cong. (1990), p. 109
- 55) 片山裕之: 界面移動現象部会泡立ち WG アンケート (1990)
- 56) 岡崎 卓, 山口 進, 家田幸治, 石川 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), S225