

氏名(本籍)	つち 榎	や 谷	のぶ 暢	お 男	(東京都)
学位の種類	工	学	博	士	
学位記番号	工	第	215	号	
学位授与年月日	昭和49年3月6日				
学位授与の要件 最終学歴	学位規則第5条第2項該当 昭和38年3月 東北大学大学院理学研究科 化学専攻修士課程修了				
学位論文題目	高炉溶融帯における気-液反応に関する 基礎的研究				
論文審査委員	(主査) 教授 大谷 正康 教授 不破 祐 教授 万谷 志郎 助教授 徳田 昌則				

論文内容要旨

本研究は高炉内下部の高温領域、すなわち、炉腹、朝顔、羽口水準付近、炉床湯だまりにわたる領域での溶鉄のC、Si、Sの吸収反応に注目し、従来のスラグ-メタル反応に基く考え方に對してガス-メタル反応を導入することにより、上記諸元素の移動機構を炉内現象に矛盾することなく解明しようとしたものである。

C、SiおよびSの炉内での反応経路を明らかにし、その反応速度を定量化することは銑鉄の品質の制御、さらには高炉自動制御のための数式モデルを作成するうえで非常に有効である。

本論文は炉内現象の検討から始まり、従来のスラグ-メタル反応に基いた考え方から生ずる矛盾点を熱力学的ならびに速度論的な立場から明らかにしたうえで、ガス-メタル反応の可能性とその導入の必然性を立証し、さらにガス-メタル反応による物質移動速度を速度論的実験から定

量化した。とくに、重要度の高い Si については化学工学的計算手法を併用して炉内での移行量を具体的に求め、高炉での現象と良好な一致をみることを明らかにした。

以下順に従って内容を要約する。

第 1 章 は緒言である。

第 2 章 高炉内の Si 移行に関する熱力学的考察

銑鉄中 Si は転炉製鋼の熱源として、さらに高炉内の熱的な状態を反映する因子としても溶鉄温度とともに高炉操作においては重要な意味をもっており、Si が関与する反応については多くの報告がある。そのうち反応速度に関する研究の多くは静止状態にあるスラグ-メタル間反応を取扱ったものである。しかし、これらの研究結果を高炉内反応の定量的解明に適用すると、必ずしも高炉内現象を矛盾なく説明することができない。すなわち、炉床湯だまりで静止状態にあるスラグ-メタル反応によって Si が溶鉄へ溶解する速度は非常に小さく、すでに得られている反応速度の最大値を用いた試算によっても、銑鉄が湯だまりに滞在する時間内に溶鉄に移行する Si 値は、高炉から排出される銑鉄中 Si 値よりも一桁低い値となり、高炉現象を説明できない。

また、試験高炉解体後の炉内内容物調査結果によると溶鉄中 Si 濃度は羽口水準ですでに炉床湯だまり部での値、あるいはその数倍にも達している。この値は炉床湯だまりにむかうに従って低下している。以上の事実はレースウェイ付近とその上部領域に速度の大きい反応が存在することと、羽口以下の領域で溶鉄中 Si の酸化反応が起こりうることを示している。

以上の点から溶鉄の Si 吸収の反応経路として、スラグ-メタル反応以外で、炉内で起こる可能性がもっとも大きい SiO ガスと溶鉄との反応を提案した。この反応の可能性を高炉内条件を考慮した熱力学的計算によって検討した結果、以下の諸点が明らかとなった。

スラグ中に FeO が約 0.3 % 含まれている場合には、溶鉄中に溶解する平衡 Si 濃度は高炉から排出される銑鉄中 Si 濃度の一般的な値、0.4 ~ 0.8 % よりも低値である。羽口前レースウェイ付近の高温、低酸素分圧下では 10^{-3} atm 以上の分圧で SiO が発生しうる。その分圧は温度、スラグ中シリカの活量が高いほど大きく、全圧が増すほど小さい。さらに窒素分圧が小さくなる、つまり CO 分圧が大きいほど SiO 分圧は低下する。したがって、送風圧力、送風中酸素濃度および H₂ 濃度の増加により SiO 分圧、ならびに SiO と平衡する溶鉄中 Si 濃度は低下する。ただしこの場合の炉の熱レベルは一定とする。SiO から溶鉄が Si を吸収する量は溶鉄中炭素濃度に依存する。SiO が 10^{-3} ~ 10^{-2} atm 程度発生すれば炭素飽和溶鉄に溶解しうる Si の平衡温度は、1500℃ において 5 % 以上に達する。溶鉄中の Si 濃度が羽口水準で高濃度に達し、それ以後湯だまりまでの間に Si が酸化されるとすれば、その酸化剤としてはスラグ中 FeO、MnO、さら

に O_2 , CO_2 が考えられる。大型高炉になるほど、同一熱レベル、たとえば同一出銑温度下での溶鉄中 Si 値は低下する傾向を示す。

第 3 章 CO による溶鉄への炭素溶解に関する速度論的研究

第 2 章の考察から、SiO と溶鉄の反応に対しては溶鉄中炭素濃度が重要な役割を演ずることから、高炉内での溶鉄の炭素吸収機構に関する検討を行った。鉄の炭素吸収は CO からと、固体炭素からとの両方が考えられるが、ここでは純鉄の CO からの炭素吸収速度を $1570^{\circ}C$ から $1720^{\circ}C$ の温度範囲で検討した。実験は純アルミナルツボに純鉄を溶融し、グラファイト管を導入管として純 CO を溶鉄表面に吹きつける方法によった。その結果、以下の結論を得た。CO からの炭素吸収速度は非常に小さく、高炉内での溶鉄の炭素吸収は主として固体炭素との接触によって行われる。CO による炭素吸収速度は低温ほど大きい。炭素吸収反応機構には溶鉄表面への CO の吸着が重要な役割を演じていると考えられ、これは S を含む溶鉄の炭素吸収実験により裏づけられた。反応の律速段階は溶鉄表面に吸着した CO の解離反応である。反応の見掛けの活性化エネルギーは、正反応が -19 kcal/mol 、逆反応が 41 kcal/mol であった。本実験条件下では気-液境膜内の物質移動抵抗は反応初期の場合は無視することができる。

第 4 章 気相から溶鉄への Si 吸収に関する速度論的研究

固体炭素による溶鉄の炭素吸収反応は炉内の炉腹、朝顔付近の $1300^{\circ}C$ から $1400^{\circ}C$ にかけての温度領域で急速に進行する。したがって、SiO と溶鉄との反応速度に関する実験は $1500^{\circ}C$ から $1670^{\circ}C$ にわたる比較的高い温度範囲で行った。実験はグラファイトあるいは純アルミナルツボ中で炭素含有鉄あるいは純鉄を所定温度で溶解し、これにシリカと炭素の反応によって生成させた一定分圧の SiO を吹きつける方法によった。炭素濃度は 0、2.78% および飽和とした。実験の結果、以下の結論を得た。この反応の機構はすべての炭素濃度範囲について同一の機構では説明できない。純鉄への Si 移行の場合は、反応速度は SiO 分圧と CO 分圧のいずれにも依存することがわかり、溶鉄表面に吸着した SiO と CO の相互作用を仮定することにより説明できた。この反応の解析から CO の吸着熱として 151 kcal/mol 、正反応の見掛けの活性化エネルギーとして 36 kcal/mol を得た。炭素含有溶鉄の Si 吸収の場合の反応速度は、溶鉄表面に吸着した SiO と C の相互作用を仮定することにより説明できた。炭素濃度が 2.78% の実験では、反応速度の CO 分圧依存性が認められず、吸着した SiO との相互作用は吸着 CO よりも吸着 C の方が大きいことが推察された。この反応の場合、反応速度に対する温度依存性は顕著でなかった。炭素飽和鉄の Si 吸収の場合は反応速度が最も大きく、その値は Si フラックスとして $10^{-2} \text{ gr-mol/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ であり、高炉内での SiO からの炭素飽和鉄の Si 吸収はきわ

めて速かであることがわかった。この場合の形式的な反応速度式は、正反応が SiO 分圧に比例し、逆反応が CO 分圧と溶鉄中 Si の活量の積に比例する形式で表現できた。炭素飽和鉄の場合の見掛けの活性化エネルギーは正反応で 65 kcal/mol 、逆反応で 71 kcal/mol であった。

第5章 高炉内のS移行に関する熱力学的考察

高炉内におけるSの移行については従来、 Si の場合と同様に主として炉床でのスラグーメタル反応による溶鉄からスラグへの移行として取扱われてきた。しかし、炉内からの採取試料によると、溶鉄中のSは湯だまりに到達する以前にかなり脱硫され、またスラグ中Sも高濃度に達し炉床に到達する以前のスラグと溶鉄へのSの分配比は最終値に近いことが明らかとなった。この現象を基礎にして溶融帯でのSの挙動に関する熱力学的検討を行った結果、以下の結論を得た。

S_2 ガスとの平衡という観点から溶鉄中Sの平衡濃度を計算すると、炉腹から羽口水準にむかって溶鉄中Sは減少する傾向にあり、生産高炉内の現象と傾向が一致する。炉腹、朝顔部でのスラグ中の FeO は数%以上であり、この領域でのスラグとメタルへのS分配比は FeO に依存する。この領域での溶鉄の脱硫はスラグーメタル反応のみではなく、熱力学的には気一液反応によっても行われる可能性があることがわかった。脱硫剤となりうる気相としてはアルカリ金属およびアルカリ土類金属がある。炉床湯だまり部は“仕上げ脱硫”の場として重要な意味をもっている。

第6章 気一液反応による炭素飽和溶鉄の脱硫 反応速度について

第5章の結論を確認する目的で気一液反応による脱硫反応の速度論的実験を行った。実験はグラファイト・ルツボ中にS含有炭素飽和溶鉄を $\text{CO}-\text{Ar}$ 気流中に放置して溶鉄中Sの濃度変化を測定する方法と、同じくS含有炭素飽和溶鉄表面にマグネシアと炭素との反応によって生成した一定分圧の Mg ガスを吹きつける方法とによった。その結果、炭素共存によってS活量が高い場合には、気相に脱硫剤が存在しない場合でも溶鉄中Sは S_2 として気相に移行することがわかった。さらに、気相にアルカリ金属、アルカリ土類金属が存在すれば、炉内での溶鉄の脱硫は急速に進行することが推測された。 S_2 として脱硫される場合の反応の律速段階は S_2 の生成反応と推察され、見掛けの活性化エネルギーは 46 kcal/mol 、また、 MgS として脱硫される場合の反応は Mg の反応界面への供給が律速段階になっていると考えられ、見掛けの活性化エネルギーは 5 kcal/mol であった。

第7章 炉内付着物生成に寄与する気相に関する熱力学的考察

炉内で Si, S の移行に関する検討から炉内反応に対する気相の寄与の重要性が明らかとなったが、炉内の高温、低酸素分圧下では K, Na, Mg, Ca, SiO などの他に Zn, Al₂O, AlO, TiO などのガスが発生する。これらのガスが炉内上昇ガス流により炉上部に達し、炉壁レンガとの反応により炉内付着物を生成、発達させることを熱力学的計算と炉内から採取した付着物の分析結果から明らかにした。

第8章 高炉での具体的現象に関する考察

第4章で導いた反応速度式により、高炉溶融帯での SiO による溶鉄の Si 吸収量を化学工学的手法を併用して計算した。炉内での SiO 分圧の推定は、スラグからの SiO 発生速度に関する実験結果と高炉操業条件とを用いて行った。SiO と溶鉄の反応時間はホールド・アップ量に関する Schulman らの式、また、有効接触面積は馬田らの式から推算した。溶鉄中炭素濃度は高炉内からの採取試料の分析結果から飽和と仮定した。計算による溶鉄 Si 濃度は高炉から得られる溶鉄中 Si 濃度と良好な一致をみた。

高炉内での脱硫反応経路については気相脱硫反応をとり入れ、新しい提案を行った。MgO 装入による脱硫率の向上は気相反応を考慮することにより、よりよく説明される。すなわち、Mg ガスによる溶鉄中 S の脱硫による寄与が大きい。

さらに、高炉操業データの解析から、アルカリ金属装入量と炉内付着物生成量との間に明瞭な相関のあることを明らかにし、炉内付着物生成の原因は金属蒸気、気相低級酸化物の発生にあるとの結論を得た。

上記の他に、既述の章の結論を実証する高炉操業解析結果を数例示した。

第9章 は総括である。

審査結果の要旨

高炉内下部の高温領域における Si, C および S などの関与する反応を明らかにし、その反応速度を定量化することは、銑鉄の品質の制御、さらに高炉自動制御のためにきわめて有効である。

本論文は炉内現象の検討を行い、従来のスラグーメタル反応に基づいた考え方のみでは高炉内現象を矛盾なく説明することができないことを熱力学的ならびに速度論的立場から明らかにしたうえで、気-液反応による物質移動速度を速度論的研究から定量化し、高炉内諸現象に関する総括的解明を加えた論文で全編 9 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、本研究の立場を明らかにしている。

第 2 章では特に重要度の高い鉄への Si 吸収経路として、スラグーメタル反応以外に、SiO ガスと溶鉄との反応の可能性に注目し熱力学的考察を行った。その結果、羽口前レースウエイ付近の高温、低酸素分圧下では十分な量の SiO が発生し、その分圧は温度、シリカの活量が高いほど大きく、全圧が増すほど小さい。さらに CO 分圧が大きいほど低下することを明らかにした。この指摘は卓見である。

第 3 章は CO による溶鉄への炭素溶解に関する速度論的研究で、炭素吸収反応には溶鉄表面への CO の吸着が重要な役割を演じていること、また高炉内では気-液反応による炭素吸収の寄与は無視し得ることを明らかにした。

第 4 章では溶鉄への気相からの Si 吸収に関する速度論的研究結果が述べられている。炭素飽和鉄の Si 吸収の場合、反応速度は非常に大きく、スラグーメタル間反応速度に比べて 100 ~ 1000 倍程度になり、SiO が存在すれば炭素飽和鉄はきわめて速やかに Si を吸収することを明らかにした。気-液反応の重要性を確認した点で重要な研究結果である。

第 5 章では高炉下部領域での溶鉄の脱硫は気-液反応によっても行われる可能性を熱力学的に明らかにし、第 6 章ではその実験的確認を行っている。特に Mg ガスによる脱硫実験を行い、MgS として脱硫される場合の反応機構を詳細に検討している点は新しい成果である。

第 7 章では、高炉操業上問題になる炉内付着物の成因に関連して炉内の高温、低酸素分圧下で発生する気相のアルカリ金属や Al, Ti などの亜酸化物の挙動を考察し、工業上重要な知見を得ている。

第 8 章は、第 4 章で導いた反応速度式により高炉熔融帯での SiO による溶鉄の Si 吸収量を化学工学的手法を併用して計算し、生産高炉の結果と対比し、妥当な結果を得ている。

第 9 章は、総括である。

以上要するに、本論文は高炉熔融帯における Si, S, C, アルカリ金属およびアルカリ土類金属の移行に関し、気-液反応が重要な関与をすることを明らかにし、その結果を用い高炉内諸現象を総合的に検討したもので、得られた知見は金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。