

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14451

研究課題名(和文) 交流電場を用いた酸化物融体のフォーミング挙動評価と回転法による流動挙動の同時測定

研究課題名(英文) Evaluation of foaming and viscous behavior of oxide melt characterized by alternative current

研究代表者

齊藤 敬高 (Saito, Noritaka)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80432855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、室温において種々の液体を液相マトリックスとする擬似フォーミングスラグのインピーダンスを測定することの可能な装置を2種類作製した。また、測定されたインピーダンスの値からナイキストプロットを作成し、等価回路解析を行った。1.液相マトリックスの電気抵抗率に応じて、二つの形状の異なるナイキストプロットが得られた。2.半円形のナイキストプロットが得られた系については、電気二重層容量と電荷移動抵抗の並列回路に溶液抵抗が直列接続した等価回路によって表現できることがわかった。3.電極界面積の変化を補正した電荷移動抵抗と気相率の $2/3$ 乗の関係は非常に良好な直線を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：In the present study, a simulated slag foam was produced by dispersing inert gas bubbles in various liquids. The effect varying the volume fraction of the dispersed gas phase on the impedance was then systematically investigated with cylindrical configurations of electrodes, and following equivalent circuit analyses of the Nyquist plots. This found that equivalent circuit analyses on the semicircular Nyquist plots estimated that the electrodes with foaming slag consisted of series circuit of the solution resistance, and parallel junction of the double layer capacitance and the resistance of electric charge transfer. The calibrated resistances of charge transfer on the basis of increase in the electrode surface area reveal good linear relationships against the two-third power of the gas phase fraction in ultrapure water and glycerol solution, which suggests one possibility of the quantitative evaluation for the gas phase fraction of foaming slag characterized by impedance measurement.

研究分野：融体物理化学

キーワード：フォーミングスラグ インピーダンス 等価回路 気相率

1. 研究開始当初の背景

溶銹予備処理プロセスにおいて、CaO-SiO₂-Fe_xO 系スラグは主要な精錬剤である未滓化の石灰と共存しており、溶銹との界面反応によって生じた CO ガスの分散マトリックスを形成している。そのため、生成したフォーミングスラグの流動挙動は炉内における溶解反応を含む物質移動や、排滓時のプロセスコントロールに必要不可欠な制御因子である。フォーミングスラグの見かけ粘度は気相率の上昇にともなって増大し、またニュートン流体から非ニュートン流体へと遷移することがわかっている。

連続的に気相が供給される条件下において、気相率はスラグの粘度、密度および表面張力のような融体物性値によって決定されるフォーミングインデックスに強く依存する。また一方で、実操業においても過酷な熱環境にも関わらず、マイクロ波や直流電場を用いてスラグのフォーミングレベルを定量的に評価する試みがなされている。

2. 研究の目的

本研究では、室温において様々な液体をマトリックスとする模擬フォーミングスラグ中の交流電場特性を定量的に評価できる装置を試作し、得られた交流パラメータから気相率を定量化することを目的とした。

3. 研究の方法

インピーダンス測定装置（アクリル）はアクリル製の円筒と、N₂ガスを流通させることによりアクリル容器内部に満たした液体に気泡を発生させることのできる多孔質アルミナ製の底部より構成されている。実際のフォーミングスラグ中の気泡は CO ガスであると考えられるが、N₂ガスはその結合様式が類似であることから、密度、粘度、比熱等の物性値が非常に近い値をとる。そのため、本研究においては、ガス種によるあらゆる変化は無視できるとした。また電極として、装置の中心に設置した Pt-20mass%Rh ロッド (φ2mm) と、アクリルの外壁に沿う様に設置したステンレス円筒 (t2×φ40mm) を用いた。すなわち、円筒電極配置に測定を行った。いずれの電極も市販のインピーダンスアナライザーに接続し、ロッド電極の浸漬深さは 10mm であった。なお、N₂ガスの流量はマスフローコントローラーを用いて制御した。

模擬フォーミングスラグのインピーダンスと位相角差は、印加電圧 1.0V および測定周波数 4.0Hz-5.0MHz の範囲で測定した。また、インピーダンスの虚部と実部はオイラーの式より以下の式によって掲載される。

$$\text{Imaginary Impedance: } Z'' = |Z| \sin \theta \quad (1)$$

$$\text{Real Impedance: } Z' = |Z| \cos \theta \quad (2)$$

ここで、Z''は虚部のインピーダンス、Z'は実部のインピーダンス、Z は実測されたインピーダンス、および θ は位相角差である。また、虚部および実部のインピーダンスからなるナイキストプロットは、EIS Spectrum Analyzer を用いて等価回路解析を行った。

インピーダンス測定装置（鉄）は炭素鋼製の円筒と、N₂ガスを流通させることにより鉄容器内部に満たした液体に気泡を発生させることのできる同素材製の底部より構成されている。また電極として、装置の中心に設置した Pt-20mass%Rh ロッド (φ2mm) と、鉄容器外壁を用いた。すなわち、円筒電極配置に測定を行った。いずれの電極も市販のインピーダンスアナライザーに接続し、ロッド電極の浸漬深さは 10mm であった。気相率は単純にフォーミング前後の液面レベル差より算出した。なお、N₂ガスの流量はマスフローコントローラーを用いて制御した。

4. 研究成果

図 1 に(a)超純水、(b)グリセロール、(c) 0.01N KCl 水溶液、および(d)水ガラスを液相とする模擬フォーミングスラグのインピーダンス測定結果より得られたナイキストプロットを示す。ここで、2-プロパノールを液相とする模擬フォーミングスラグは、高い抵抗率のため今回の実験条件においては、測定が不可能であった。図 1 より、大別して 2 通りの傾向が得られたことがわかった。つまり、一方は半円状であり、他方は線形状であった。超純水およびグリセロールを液相とする模擬フォーミングスラグの場合、気相率の上昇にともなって、ナイキストプロットの半円径が大きくなることがわかった。これは、分散気相の存在による液相マトリックスの電気的特性における変化によるものと考えられる。また、超純水の場合は気相率の上昇にともなうインピーダンス値のバラつきが確認された。0.01N KCl 水溶液および水ガラスの場合は、液相マトリックスの導電率が高いため気相率に対するインピーダンス値の変化がほとんど見られなかった。そのため、等価回路解析は超純水およびグリセロールの測定結果のみについて行った。

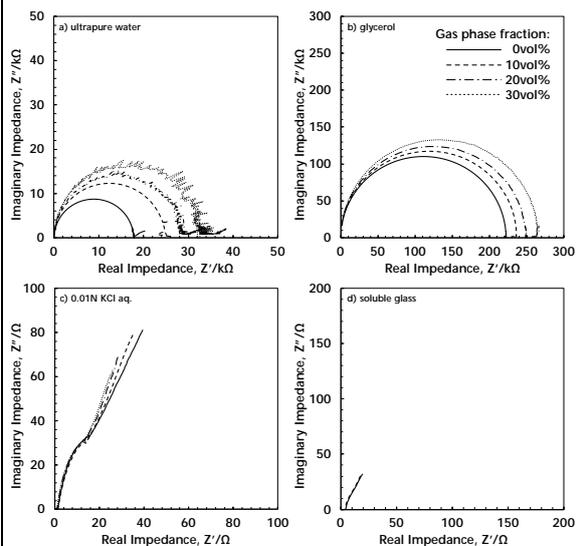


図 1

図 2 に等価回路解析の結果を示す。図中のプロット (○) および実線はそれぞれ実測値および計算値を示す。これより、いずれの場合

においても計算値は実測値を非常によく再現することがわかった。ここで、図3にこれらの計算値の算出に用いた等価回路を示す。今回測定を行なった系は、電気二重層容量と電荷移動抵抗の並列回路に溶液抵抗が直列接続した等価回路によって表現できることがわかった。電気二重層容量は電極表面の電気二重層に蓄積された容量成分であり、次に溶液抵抗は擬似フォーミングスラグ全体の電気抵抗であり、ナイキストプロットの実部原点側の切片として計算される。また、電荷移動抵抗は電極と電気二重層界面における電気抵抗であり、ナイキストプロット実部の直径として計算される。

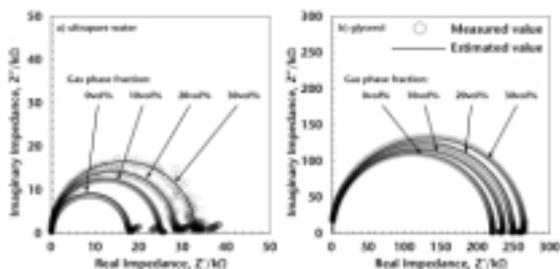


図2

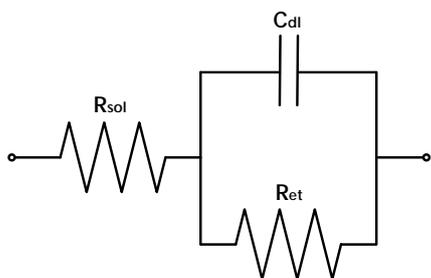


図3

図4に(a)超純水、(b)グリセロール、(c)0.01N KCl水溶液、および(d)水ガラスを液相とする模擬フォーミングスラグのインピーダンス測定結果より得られたナイキストプロットを示す。ここで、2-プロパノールを液相とする模擬フォーミングスラグは、高い抵抗率のため今回の実験条件においては、測定が不可能であった。大別して2通りの傾向が得られたことがわかった。超純水およびグリセロールを液相とする模擬フォーミングスラグの場合、気相率の上昇にともなって、ナイキストプロットの半円径が大きくなることがわかった。これは、分散気相の存在による液相マトリックスの電気的特性における変化によるものと考えられる。また、グリセロールの場合は気相率の上昇にともなうインピーダンス値のバラつきが確認された。0.01N KCl水溶液および水ガラスの場合は、液相マトリックスの導電率が高いため気相率に対するインピーダンス値の変化がほとんど見られなかった。

図5に種々の濃度と粘度を有するグリセロール水溶液：(a)1410mPa·s (100%グリセロール)、(b)520mPa·s (95%グリセロール)、(c)220mPa·s (90%グリセロール)、および(d)60mPa·s (80%グリセロール)を液相とする模擬フォーミングスラグのインピーダンス測定結果より得られたナイキストプロットを示

す。なお、これらの系列は液相マトリックスの粘度を大幅に変化させることによって、実際のスラグの温度および組成変化をシミュレートする目的で測定を行なった。図5より、いずれの濃度のグリセロール水溶液においても、ナイキストプロットは半円を描いており、気相率の上昇にともなってその半径が増加することがわかった。これは電荷移動抵抗が気相率の上昇によって増加したことを示す。加えて、液相マトリックスの粘度が低下するにしたがって、ナイキストプロットの半径、つまり電荷移動抵抗が減少することがわかった。これは、H₂O濃度の上昇によりグリセロール水溶液の電気抵抗率が減少することによると考えられる。

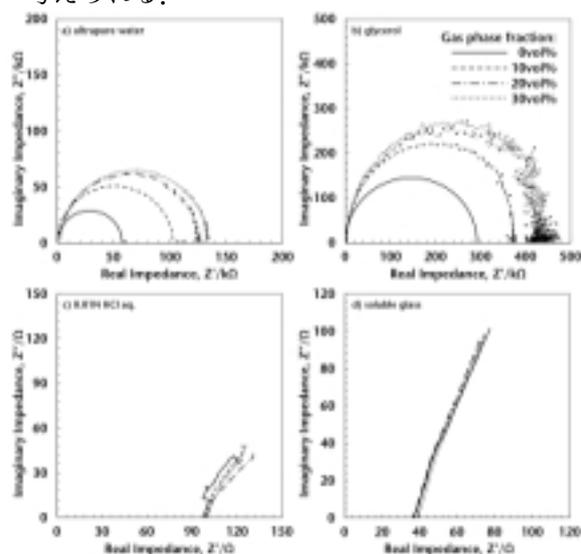


図4

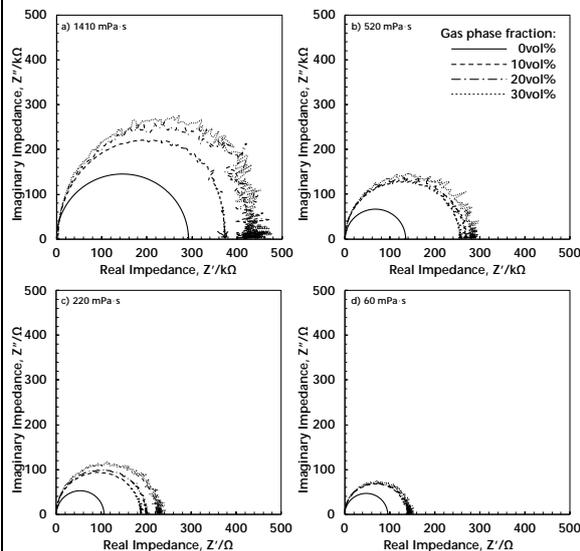


図5

図6(a)および7(a)に、等価回路解析によって得られた電荷移動抵抗と気相率の関係を、超純水およびグリセロールの場合についてそれぞれ示す。これらより、いずれの場合においても、電荷移動抵抗の値は気相率に対して上に凸の曲線を描くことがわかった。ここで、今回の実験系においては気相率の上昇にともなって、擬似フォーミングスラグの液面レベルが上昇するため、当然ながら電極との接触

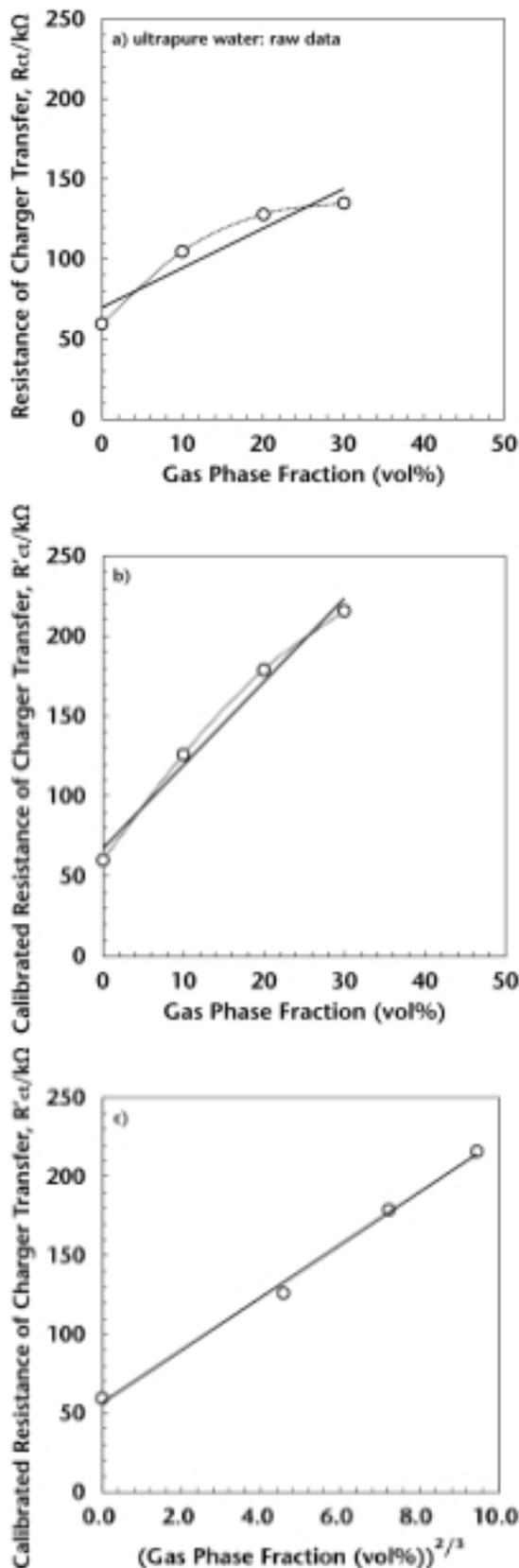


図 6

界面積が増加する。

図 6 (b) および 7 (b) に、補正した電荷移動抵抗と気相率の関係を、超純水およびグリセロールの場合についてそれぞれ示す。これらより、電荷移動抵抗の気相率に対する直線性は改善されたものの、まだ上に凸の曲線を描く

ことがわかった。そこで、次は図の横軸、つまり気相率に対する補正を行う。今回の実験系において、気相率は 3 次元の体積割合である。しかしながら、電荷移動抵抗は前述のように 2 次元的な電極界面積の変化によって決定される値である。したがって、気相率を $2/3$ 乗することによって、電荷移動抵抗と気相率の関係における線形性を改善できる。図 6 (c) および 7 (c) に、補正した電荷移動抵抗と気相率の $2/3$ 乗値の関係を、超純水およびグリセロールの場合についてそれぞれ示す。これらより、電荷移動抵抗の気相率に対する直線性は劇的に改善され、相関係数は $R^2=0.99$ 以上となることがわかった。

この補正法を、グリセロール水溶液の電荷移動抵抗と気相率の関係についても適用する。図 8 (a)-(c) に、グリセロール水溶液の電荷移動抵抗と気相率の関係を示す。これらより、補正を行わない場合においては、電荷移動抵抗の値は上に凸の曲線を描くが、図 8 (c) に示すように適切な補正を行うことによって、高い線形性 ($R^2>0.99$) を示すことがわかった。以上示したように、インピーダンス測定を行うことによって、フォーミングスラグの気相率を電氣的に定量化することができると考えられる。しかしながら、今回の実験系においては電荷移動抵抗の補正に気相率が必要なため、今後はフォーミングによる電極界面積の変化ない電極構成を構築する必要がある。

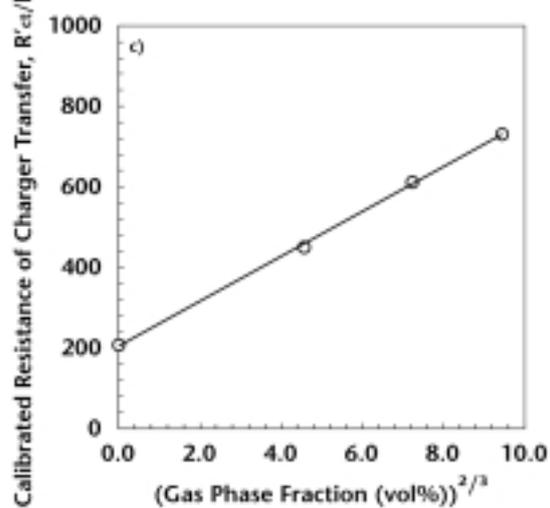
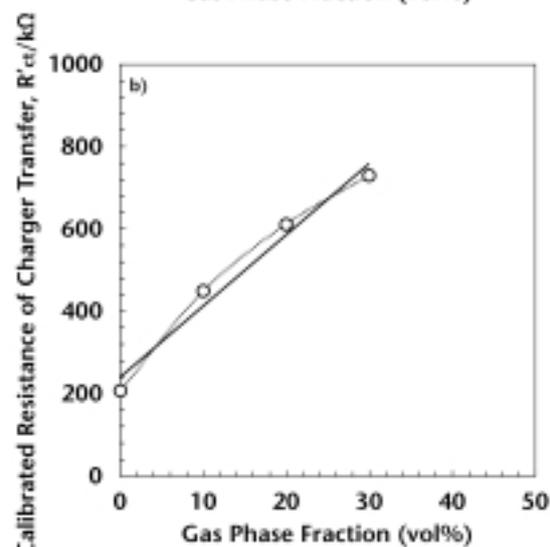
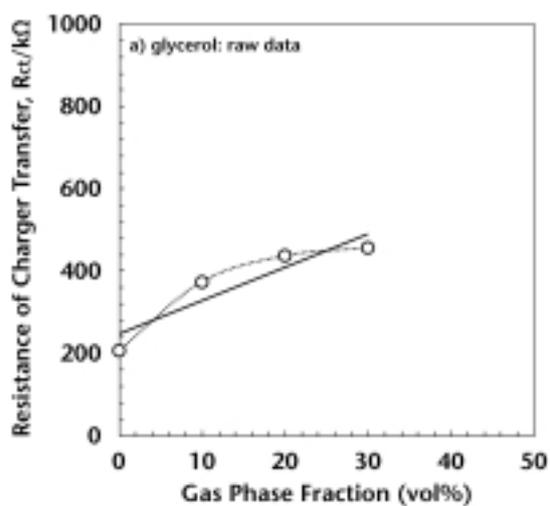


图 7

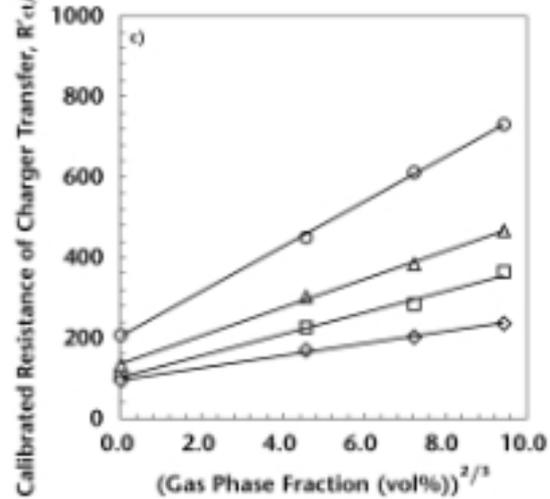
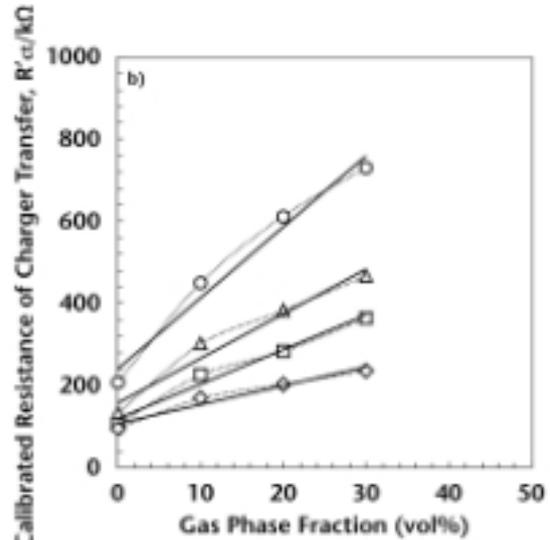
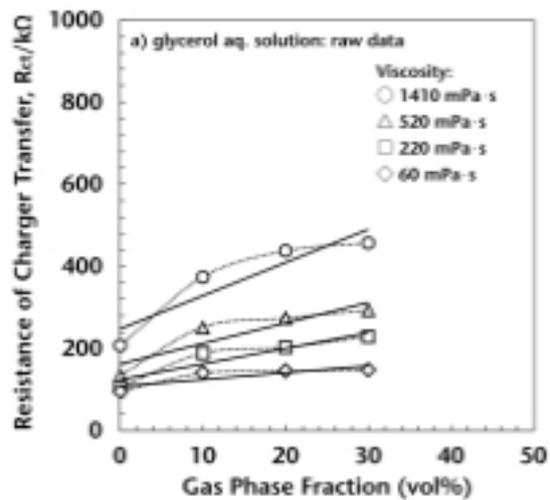


图 8

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. “Impedance Measurement of Simulated Foaming Slag for Evaluation of Gas Phase Fraction” Yusuke HARADA, Masaki ISHIHARA, Noritaka SAITO, and Kunihiko NAKASHIMA ISIJ International 57 [10] pp.1733-1741 (2017)
2. “Simultaneous Evaluation of Viscous and Crystallization Behaviors of Silicate Melts by Capacitance and Viscosity Measurements” Yusuke HARADA, Hideaki YAMAMURA, Yoshiyuki UESHIMA, Toshiaki MIZOGUCHI, Noritaka SAITO, and Kunihiko NAKASHIMA ISIJ International 58 [7] pp.1285-1292 (2017)

[学会発表] (計 7 件)

1. “インピーダンス法によるフォーミングスラグの気相率測定” 石原真規, 原田祐亮, 齊藤敬高, 中島邦彦 平成 29 年度第 1 回高温物性値フォーラム研究会, KKR はこだて, 2017.5.10-11
2. “Electrical Capacitance Measurement for Dualphase Fluid at High Temperature” Noritaka SAITO, Yusuke HARADA, and Kunihiko NAKASHIMA ECTP2017, 21st European Conference on Thermophysical Properties, Graz University of Technology, Graz, Austria, 2017.9.3-7.
3. “Rheological Behavior of Foaming Slag” Yusuke HARADA, Noritaka SAITO, and Kunihiko NAKASHIMA EMECR2017, 1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO₂ Reduction in the Steel Industry, Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, 2016.10.11-13
4. “Crystallization Behavior of Molten Slags Characterized under Alternative Current Field” Noritaka SAITO The Seventh Asia Steel International Conference, Hotel Mayfair Bhubaneswar, Bhubaneswar, Odisha, India, 2018.2.6-9.
5. “交流電場を用いた新しいスラグ・フラックス物性の測定法開発” 齊藤敬高 日本鉄鋼協会第 158 回製鋼部会, JFE スチールみやぎ倶楽部, 2018.3.8-9.
6. “固体もしくは気体が共存したスラグの流動特性” 齊藤敬高 日本鉄鋼協会第 144 回特殊鋼部会, 大和ロイネットホテル和歌山,

2018.5.17-18.

7. “Properties related to Dual-phase Fluid of Molten Slags Characterized under Alternative Current Field” Noritaka SAITO, Yusuke HARADA, and Kunihiko NAKASHIMA ICS2018, 7th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2018, NH Laguna Palace, Venezia, Italy, 2018.6.13-15

6. 研究組織

(1)研究代表者

齊藤 敬高 (SAITO Noritaka)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80432855