

論 文

炉内急冷による熔鉱炉内反応に関する研究*

中 村 信 夫**・佐 藤 豊**

STUDY ON THE BLAST FURNACE REACTION BY RAPID COOLING OF BURDENS

Nobuo Nakamura and Yutaka Sato

Synopsis:

In the past decade, the authors have investigated on the low shaft furnace with an oval section which had a capacity of up to 10 tons per day. The charcoal pig iron produced by the furnace has been used as one of raw-materials for special steel. During the investigation the authors constructed some of pelletizing pilot plants and an experimental low shaft furnace with the same section as abovementioned. This furnace had a capacity of 0.6 m³ corresponding to one ton per day pig iron.

This report dealt with three times studies in regard to rapid cooling of burdens in other various experimental operations carried out with this pilot plant. The results obtained by our investigations were summarized as follows.

(1) To correct the positions of the burdens after cooling was very important, because some effects of their shrinkages during N₂ gas blowing were observed especially at upper parts of the shaft.

(2) Segregation of the burdens was not found, while partial draft and super-heating was observed when a side tuyère had been one-sided.

(3) Change of pellets shape began at the lower half of the bosh, and slag-formation and separation were observed.

(4) Strength of charged pellet was weakened once at the halfway of the shaft, but the refractoriness of the pellet under load rised in proportion to increase of the degree of reduction of the pellet.

I. 緒 言

ペレタイジング法研究設備に附属して建設した原料の予備処理から一貫して作業のできる 1t/day の低シャフト試験熔鉱炉を用いて、炉内におけるペレットの物理的・化学的挙動を検討した。これは炉型および操炉法の検討あるいはペレットの実際的価値評価の上かう不可欠のものと考えたからである。この種の研究方法としては、炉壁に開孔して、温度の測定、ガスおよび炉内試料の採取等の手段が一般に用いられており、筆者等も従来この方法をとつていたが、開孔位置が固定しており、実験上炉壁附近の限定試料しか得られず、かつ装入物の分布状況は未検討のまま残されていた。

よつて、前後3回全ペレット装入試験操業の途中において、衝風を突然停止し、不活性ガス(N₂)を送入して急冷後、炉内各部の分布状況を観察し、試料も採取してこれに検討を加えた。これによつて全ペレット操業の特

性と最近欧州においてようやく注目されつつある断面階円のこの種低炉¹⁾改良の有用な資料を得ることができた。

II. 試験設備と操業の条件

ペレタイジング法応用試験設備を含めた本低シャフト熔鉱炉設備の概要を示すと Fig. 1 の通りであつて、原料として砂鉄を用いる場合、まず①の原田式交流磁選機を経てボールミル②に入り、粉鉱は③の混練機に入り約 10% の水を加える、ついで水平振動型給鉱機④を経て⑤のボーリングドラムに入り成型される、これを出て篩別された green pellet は日産約 2 t の燃焼室式焙焼炉⑦の炉頂に入る。燃料ガスは⑧の木炭ガス発生炉より送られる。

* 昭和 31 年 10 月日本会講演大会にて発表

** 日立金属工業株式会社安来工場

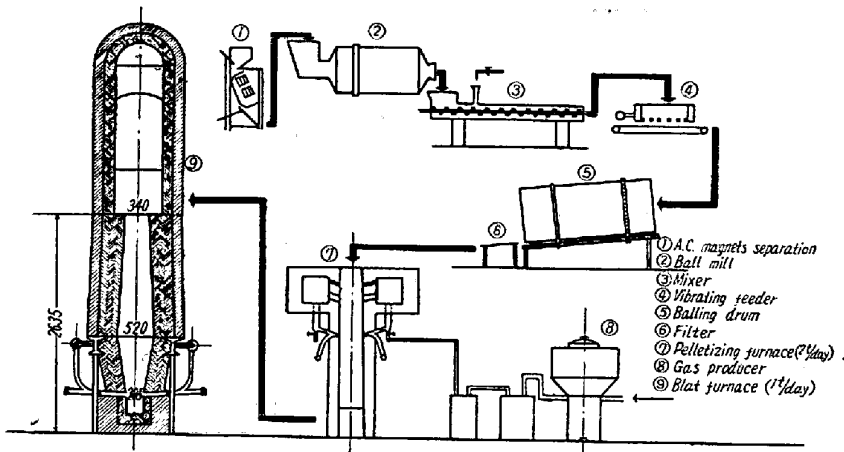


Fig. 1. Flow sheet of pelletizing (2t/day) and the profile of low shaft blast furnace (1t/day)

低炉は別報²⁾にもものべたので省略するが、湯溜り部の長径 710 mm, 短径 205 mm, 有効炉容約 0.6m³ である。本急冷試験のための操業は、1951 年 12 月より 1952 年 12 月の 1 年間の吹製試験中の前後 3 回にわたる操業を対象とした。いずれも朝顔角度等炉型および燃料のサイズ等に多少条件の異なる以外は、ペレット、造滓材の組成

衝風条件等はなるべく一定にし、検討に誤差の入らないようにした。まず装入原料を示すと Table 1 の通りであつて、3 回とも同一の原料を用いた。ただし第 2 回操業は朝顔角度を拡大し、羽口線の長辺側を 4 等分して、3 本の羽口を配置したため、短辺側すなわち隋円長軸の両端部の炉壁を大きく侵蝕したゆゑ、かなり炉況に変調をきたし、操業後期には上熱および棚吊りの傾向あり、したがつて順調な経過を辿つた第 1, 第 3 回操業を主たる対象とし、第 2 回は補足的なものとした。いまこれら 3 回の吹製時の急冷前の平均操業状況を示すと Table 2 に示す通りであり、炉内の温度およびガス組成の変化状況を示すと

Fig. 2 の通りである。これらは炉壁開口の Testing holes によつたものである。

III. 炉の急冷および試料採取

試料はなるべく定常操業時のそれを採取すべきであるので、送風停止後速かに炉内諸反応を停止せしめる必要

Table 1. Chemical composition of the burden.

Sort	C. W.	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	S
Pellet	0.09	54.72	12.72	64.17	12.20	0.50	1.10	1.43	6.51	5.2	0.025
Lime	0.12	0.42	0.41	0.15	0.45	Tr.	54.07	0.52	0.23	Nil	—
Mn Ore	0.10	2.08	—	—	4.65	38.05	2.57	1.17	1.50	—	—
Charcoal	Ash	V.M.	F.C.	S	in Ash 100%						
	0.73	3.16	84.33	0.06	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
					7.25	12.0	70.2	0.8	1.2	0.03	0.05

Table 2. Average operation data.

Oper. No.	Ch. wt. per one time (kg)				(Ore/Coal) ratio	Ch. times per day	Pig iron per day (kg)	Blast			Consump. per ton pig				
	Pellet	Lime	Mn Ore	Ch. Coal				Vol. (Nm ³ /mn)	Temp. (°C)	Press. (mm Hg)	Ore (t)	Charcoal (t)	Lime (t)		
1	15	1.5	1.2	15	1.0	130	966	5.1	270	83	2.019	2.020	0.202		
2	14	1.5	1.2	15	0.93	134	955	5.0	238	88	1.964	2.105	0.210		
3	18	1.8	—	15	1.2	124	1,205	5.2	330	87	1.852	1.460	0.185		
Oper. No.	Chem. composition of pig iron								Chem. composition of slag						Tap. temp. (°C)
	C	Si	Mn	Cr	P	S	Ti	FeO	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO/SiO ₂	
1	3.50	0.19	0.51	0.10	0.108	0.037	0.057	2.45	23.70	14.57	7.79	9.38	13.05	0.61	1280
2	3.22	0.13	0.42	0.10	0.09	0.040	0.120	5.21	22.10	17.33	7.12	12.15	16.32	0.78	1260
3	3.75	0.20	0.13	0.09	0.07	0.040	0.210	0.54	26.50	19.92	2.82	10.59	10.98	0.75	1320

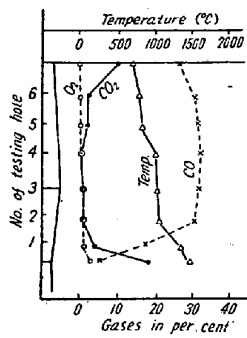


Fig. 2. Schematic diagram of gas compositions and temperature in the blast furnace.

あり、そのため N_2 ガスを吹込むことにしたのであるが、その純度は 99.7% 市販品で完全不活性とはいえないが、ほとんど炉内反応は停止せしめるものと期待した。方法は送風機停止と同時に連結窒素ポンプより初期約 2 時間は $5Nm^3/mn$ の速度で両側 6 本の羽口より圧入した。これによつて炉内反応はほとんど止つても炉壁および装入物の熱容量大きく朝顔部中腹の温度

が $500^\circ C$ 以下に達するには 10 時間も要した。しかし初期 2, 3 時間の温度降下速度は大きく以後やや遅くなつていく。しかし、炉内熔融物は速かに急冷され、CO ガスによる間接還元はもとより、赤熱炭素による直接還元もほとんど停止せしめ得た。なお停風と同時に炉頂は密閉し、炉体は目塗りを施し、朝顔中腹に挿入した圧力計が常に正圧にあるように N_2 ガス吹込量を加減した。

つぎに、急冷後の炉内容物の収縮によつて、冷却期に急冷直前の位置より垂直移動することが考えられるので位置補正の必要あり、そのため炉壁 3 箇処の testing holes より $7mm\phi \times 500mm$ の軟鋼棒をあらかじめ完全に炉内に挿入しておいた。また同期間中の炉内装入物の水平移動をみるため $7mm\phi \times 50mm$ の鋼片を停風前数回の装入時に大体の位置を定めて投入しておいた。これは side charge 式であるので可能であつた。また冷却期間中の化学的変化をチェックするため $30mm\phi \times 600mm$ の不銹鋼パイプの先端を熔封してとがらし、先端近くに試料を受ける矩型の受け孔を設け、これを上向けにして炉内に挿入して内容物を採取し、炉外に抜出して直ちに該パイプ内を転がして、手許の水冷の鉄製容器に入れて急冷し、デシケーターに収めて後述の正式採取試料との比較検討用試料とした。

最後に炉内試料の採取であるが、朝顔部の温度が約 $250^\circ C$ に達した頃は炉頂ストックラインは常温に近く、この頃より採取作業にとりかかつた。試料を踏みつけることをおそれて、炉頂より吊り降した板に乗り、かつ残留微量 CO ガスのため作業員が昏倒したことがあつたのでホプカリット入りの防毒マスクをつけて炉内に降下して行つた。炉内容物の冷却期間中の降下位置移動は、ストックラインにおいて通常位置より約 20cm 降下してい

たが、その降下程度は下方に下るにしたがつて少く、炉腹以下はほとんど位置変化のないことを確めた。試料採取断面はストックラインより出銑口に到る 19 断面であり、その位壁を Fig. 3 に示した。各採取断面では中心を含めて均等に 15 箇処より採取した。結局全採取試料は 285 箇に達した。

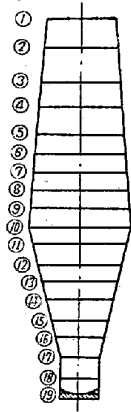


Fig. 3. Sampling line in the blast furnace.

炉内装入物の偏りは 3 回の本急冷試験のいずれの場合も認められず、たゞ第 2 回試験は前述のごとく両端羽口が偏つていたため羽口線上朝顔下部の炉壁が凹形をなして掘られた形になり、これはとくに出滓口側が甚だしく、この部分に沿つて上方シャフト中腹まで非常に高温になつていたことが明らかに認められた。ついでながら、その後の炉形は羽口を中央部に集中せしめることによつて解決したが、この種異型炉設計上重要な示唆を得ることができた。

通常燃料として用いた木炭の粒度は $15 \times 25mm$ 程度である。第 3 回試験は $30 \times 100mm$ 程度の市販のものを用いる吹製試験であつたが、この場合も上述のごとくペレットおよび石灰石等の偏りは認められず、この状況を示すと Fig. 4 の通りであり、本一連の試験の中途において知つた McCutcheon³⁾ 等の丸型低炉における試験結果は石灰石の中心部への集中傾向を報じていたが、この相違が炉断面の形の相異から結果したものか炉頂装入の条件あるいは装入物の種別、粒度分布に基因するその内部摩擦角の変化よりきたものか、本試験のみからは必ずしも明らかでなく、これはつぎの機会に報告するが、数多いこの種異形炉の特徴の一つであることは間違いない。

つぎに、木炭の粒度は朝顔中心部に達するまではほと

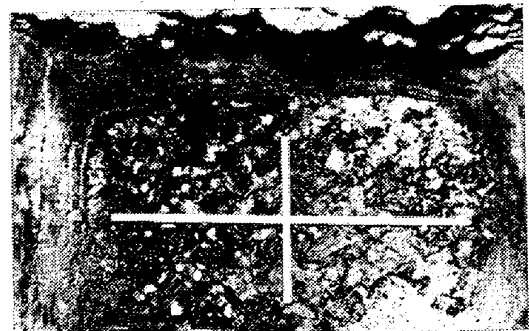


Fig. 4. Photograph in the blast furnace at No. 4 sampling line, showing distribution of the burden.

んど変わらず、以下次第に小さくなり、羽口線に接近して急激に細粒化しているのが認められた。これにより酸化帯の存在域も確認することができた。

IV. ペレットの炉内における物理的变化

炉内各断面のペレットの形状変化を示すと Fig. 5 の

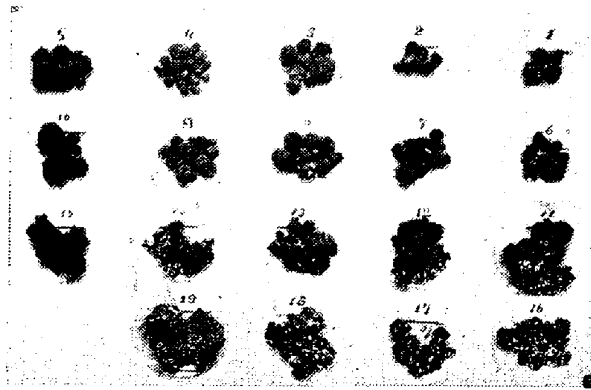


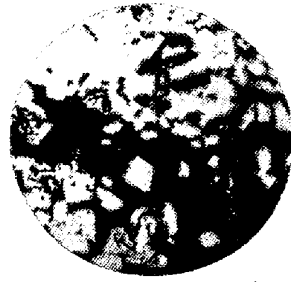
Fig. 5. Change of shape of pellets and slag formation.

(No. 1~No. 19 show the sampling lines)

通りであつて、装入に当り焙焼ペレットの整粒は 7mmφ 以上としたため、粒度そのものゝ変化は本写真より判断すべきでない。Fig. 5 において、No. 7 試料までは形状の変化を認めず No. 8, 9 において一部の還元ペレットにわずかに亀裂が生じている。No. 10, 11 においてすでに大粒ペレットの周辺に小粒が附着した状態にあり、わずかに表面は熔融している。No. 12 試料は朝顔中腹よりやゝ上方に当るが、この附近になると漸次スラッグの生成および還元鉄との分離が始まり、以下温度の上昇につれて流動性を増し、還元鉄の分離滴下を増大しつつ炉底に降下するものと認められる。

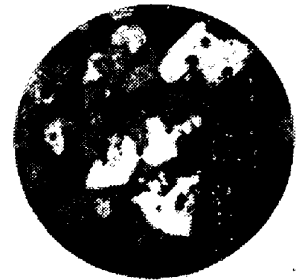
色調の変化は No. 1 は装入ペレットのまゝで薄青色または深褐色であるが、No. 2, 3 と次第に色は薄らぎ次第に黒味が勝ち、No. 4 に到るとほとんど黒色であるが、中に少量薄褐色のものもある。No. 5, 6, 7 は全く黒色で、以下次第にこの色度を増し、No. 11 に到つて表面やゝ光沢を帯びた深黒色となる。以下形状がくずれてくるにしたがつて黒味がかつた鼠色となり、スラッグ状を呈してくる、そして色は次第に薄くなつて炉底に達する。

つぎに各層のペレットの組織を腐蝕法、3%CuSO₄ 溶液を用いる銅沈積法、還元法等を併用して検鏡した。まず No. 1 の試料はペレット焙焼体そのまゝの組織で、Fig. 6 に示す通り白色部分は hematite の結晶であつて、matrix 部にかすかに magnetite の dendrite を見ることがある。No. 3 になると hematite はほとん



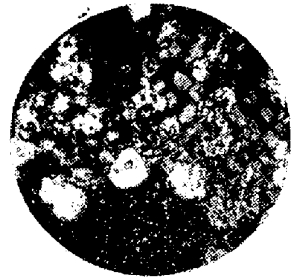
×400(2/3)

Fig. 6. Microstructure of No. 1 pellet.



×400(2/3)

Fig. 7. Microstructure of No. 5 pellet.



×400(2/3)

Fig. 8. Microstructure of No. 11 pellet.



×400(2/3)

Fig. 9. Microstructure of sample No. 19 (metal).

ど gray の magnetite あるいは wüstite に変じ、その間に点々と残留 hematite と少量の M.Fe が共存している。No. 5 になるとシャフト中腹部で還元も相当に進み、M.Fe の生成凝集もかなり進んでいることは、Fig. 7 中の白色部分の諸鑑定において確めた。すなわち鼠色のやや丸味を帯びたものは FeO, matrix は FeO, SiO₂, CaO, TiO₂, Al₂O₃ 等の酸化鉄に富んだスラッグと考えられる。以下写真は省略するが、次第にこの状態が進み M.Fe は表面張力によつて、いよいよ丸くかつ大きく凝集析出してくるとともに FeO 部は次第に少くなり、朝顔に達すると完全に海綿鉄状を呈し研磨面は全面金属光沢を呈している。No. 11 試料に到ると Fig. 8 のごとく、鉍滓の生成が始まり、羽口線上においてはすでに M.Fe は分離滴下し去りほとんど鉍滓のみとなるが、なお時に残留の wüstite や magnetite の微粒子すら発見されるのは、この酸化帯における再酸化もある程度考えられた。羽口線の下方に到ると鉄分はほとんど Fig. 9 のごとく pearlite の地に cementite の白色針状晶が見えるが、なおかつ明らかに ferrite の大きな結晶を見ることがしばしばあり興味ある現象を呈している。

これらの検鏡において、シャフト上部の試料にしばしば ferrite と magnetite が共存しているのが認められたが、これは Fe-O 系状態図より考察して wüstite より分離したものもあると考えられる。また、炉内にお

けるペレットの崩壊は全く見られなかつたが、注意すべきはシャフト中腹の 1000°C 以下の層内にあつては、装入時の原料ペレットの強度より 30% 以上も弱くなつていゝることであつて、これは筆者等の CO、H₂ ガスによる還元実験においても確認したことであつて磁石還元過程における一般現象である。ペレットの場合その焼結温度より低温の還元帯では常に、もとの強度よりも後者の還元温度に支配されることは注意すべき事柄であつて、換言すれば、ストックラインに装入されたペレットはシャフト中腹で一度最低の強度にまで下り以後次第に強度を増大する。しかしながら、荷重軟化温度はむしろ還元度の進行と共に上昇することを、前記 No. 1, 5, 10 の 3 試料についての試験より確めた。すなはち条件は黒鉛ルツボ内、台および加圧棒とも黒鉛棒でその間にペレット 1 箇を置き全圧 2 kg をかけつゝ昇温し、膨脹収縮曲線を求めた。その結果、No. 1 試料は 1046°C, No. 5 で 1174°C, No. 10 は 1186°C が求められた軟化温度である。この現象の初期弱還元時は magnetite の結晶生長もあるが、還元が進むにつれて次第に M.Fe の生成をみ、これが binding あるいは cementation の効果を有するに到り、ペレット内部の通りあるいは匍匐を困難にするためとも考えられる。これらの検討の間、炭素沈積による見なされる現象は認められなかつた、これはつぎの化学的な検討よりみても明らかである。

V. ペレットの炉内における化学的变化

前記採取試料について、化学分析による検討を行つて炉内における M.Fe の生成、炭素吸収、硫黄の挙動等を追及した。その一例を示すと Fig. 10 の通りである。図において M.Fe の線が 2 本あるのは断面採取位置が

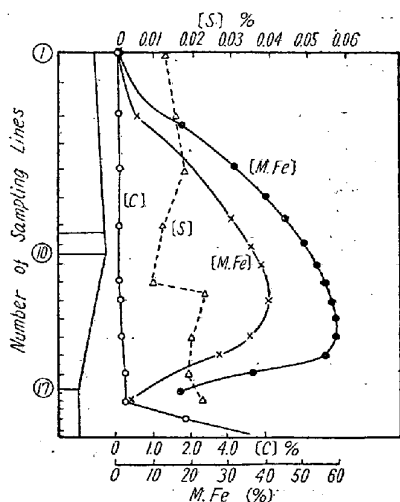


Fig. 10. Change of the chemical composition of the burden.

異なるものについての曲線である。この M.Fe は Fig. 2 のごとく、低炉の温度勾配が非常に急であるため、ストックラインをわずかに下つたところから急速に生成し、最大は朝顔下部である。それ以下になると漸次熔融を初め、磁滓の生成分離が初まる、したがつて採取した不定形試料は必然的にスラッグリッチのものになるから、該曲線のごとく、あたかも還元率が低下したように見掛上なつていゝ。これは S の場合も同様で、シャフト下部から朝顔部にかけて脱硫傾向を示しているが、スラッグを形成し初める頃より再び増加を示しているのは上記採取試料の関係があると考えていゝ。

つぎに、炭素の吸収状況であるが、S.P. Kinney⁴⁾等の研究になる大型炉の場合と異り、この種小型炉では温度、ガス組成の変化勾配が非常に異り、平均して炉内温度は高く炭素沈積の機会はいゝ。また朝顔下部の軟化層にきては FeO を多く伴つてきており、したがつて大部分は湯溜りにたまつてから吸収されるものと認められる。しかも本操業の特徴とする熔鉄の低 [Si], [P], [S] 性は炭素飽和度を高める作用をなし、含有する少量の [Ti], [V] はさらにこれを助長する働きをもつゆゑ、比較的低温度にもかゝらず、湯溜りにおける炭素吸収速度はかなり大きいものと考えられる。

VI. 結 言

以上前後 3 回にわたる低シャフト試験用熔鉄炉の操業途中窒素吹込急冷による炉内の物理、化学的狀態変化の代表的なものについてのべたが、これを要約すると、

(1) 窒素ガス吹込による熔鉄炉内急冷法は、冷却に際して装入物の収縮があり、その程度は各層によつて異なるので、あらかじめ炉壁よりの空試験用試料採取や位置移動判定手段を講ずることによつて成功した。

(2) 断面準階円の本試験低炉においては、炉内容物の偏りは丸炉の例のごとく見られなかつた。しかし、羽口の配置を誤ると、炉壁の不整な侵蝕がありガス流れしたがつて温度の偏倚が炉上部まで観察された。

(3) 炉内ペレットの形状変化は朝顔中腹頃より初まり、このあたりより徐々に磁滓の分離が現われてくる。

(4) 炉内ペレットの強度はシャフト中腹で一たん下り、また上昇してくる。しかし熱間耐圧強度は全体として還元度が進むにつれて上昇する。炭素沈積による崩壊は見られない。

(5) M.Fe の生成はシャフト中腹より目立つてくる。熔鉄と磁滓との分離は、羽口線上朝顔下部において初めて観察できる。炭素の吸収は羽口線を過ぎて大部分

行われる。硫黄については試料採取条件よりの確な挙動は把握されなかつた。

終りに臨み、本研究に終始御指導を頂いた当社冶金研究所長工博小柴定雄氏に対し深く感謝の意を表するとともに、連日連夜熱心に作業に従事された当研究所の各位また当時北大工学部生満尾利晴君の協力を得たことに對し重ねて御礼申し上げる。(昭和 31 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) G. Bulle: Blast Furnace and Steel Plant **41**, 12 (1953), 1429
- 2) 中村, 佐藤: 日立評論, **37**, 8 (1955), 101
- 3) K. C. McCutcheon, W. E. Marshall, H. C. Barnes: Jou. of Met. Apr. (1951), 304
- 4) S. P. Kinney: St. u. Ei. Jun. (1927), 1331

炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡 (I)*

的 場 幸 雄**・万 谷 志 郎***

EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN IRON SATURATED WITH CARBON (I)

Sachio Matoba and Shiro Banyu

Synopsis:

A study was carried out on the equilibrium of carbon and oxygen in molten iron saturated with carbon at the temperature range of 1300~1600°C, by melting Fe-C alloys in a graphite crucible within the carbon monoxide and dioxide gas atmosphere in equilibrium with graphite. As the results of this experiment, it was proved that the carbon decreased the activity coefficient of oxygen in molten iron and the products of carbon and oxygen indicated exceedingly large values in carbon saturation. For the empirical formula indicating these relation, the following results were given.

1. Solubility of graphite:

$$\underline{C} \% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t^{\circ}C$$

2. Empirical formula indicating the equilibrium relation between the carbon and the oxygen in molten iron saturated with carbon:

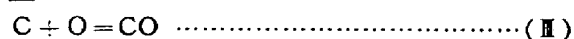
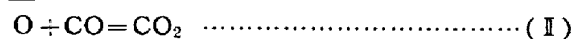
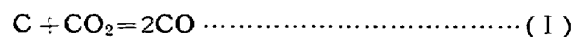
$$\underline{C}(g) + \underline{O} = \underline{CO} \quad \log K_3^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{O} \%} \right) = \frac{1,556}{T} + 1.658$$

$$\underline{O} + \underline{CO} = \underline{CO}_2 (\text{C-saturation}) \quad \log K_2^C \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \underline{O} \%} \right) = \frac{9,961}{T} - 7.162$$

$$\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO} (\text{C-saturation}) \quad \log K_4^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{C} \% \cdot \underline{O} \%} \right) = \frac{2,239}{T} + 0.5513$$

I. 緒 言

熔融せる鉄中の炭素と酸素の平衡関係は鉄鋼製錬の基礎反応の一つで古くより多くの研究がなされてきた。熔鉄中の炭素と酸素は互に反応して CO ガスを生成するがこの時常に微量の CO₂ ガスを含み、その平衡関係はつぎの 3 式で示される。



本系は相律より明らかなごとく、温度および圧力を決

定すれば熔鉄中の炭素および酸素はガス相中の CO-CO の混合比により一定の値を示し、稀薄溶液においてはガス相の組成 (P²_{CO}/P_{CO₂} または P_{CO₂}/P_{CO}) と熔鉄中の炭素および酸素は直線関係で示され、炭素と酸素の積は一定の値を示す^{1)~4)}。しかし炭素濃度が高くなると直線関係は変位し、各成分は活量を以て示さねばならない。熔鉄中の炭素は 0.2% C ですでに Henry の法則からの正偏倚を示すことが知られて居り^{5)~9)}、また S. Marshall

* 昭和30年10月本会講演大会にて講演

** 東北大学工部学金属工学科 教授 工博

*** 同 大学院学生 工修