

論 文

溶鋳炉内における炭素析出速度の影響*

(溶鋳炉の棚に関する研究—I)

児玉惟孝**・重見彰利***・緒方年満***

堀尾竹弘***・高橋良輔***

Effect of Rate of Carbon Deposition.

(Studies on hanging of a blast furnace—I)

Koretaka KODAMA, Akitoshi SHIGEMI, Toshimitsu OGATA,

Takehiro HORIO and Ryosuke TAKAHASHI

Synopsis:

It is well known that a "hanging" in a blast furnace makes the productivity of blast furnace lower. However, the growth behavior and the cause of hanging have not been fully ascertained, excepting only some assumptions. Therefore, an experimental apparatus was devised, in which the reducing gas passed through the iron ore bed the same as in a blast furnace.

With this experimental apparatus, the phenomenon similar to the hanging in the shaft of blast furnace was observed. Then, studies were made on the relation between the gas analysis, the iron ore size, the rate of carbon deposition and the variation of bed permeability. Consequently, it was found that the tendency to occur the hanging varied with the change in gas composition, ore size and ore qualities. It was also confirmed that the hanging was closely connected with the rate of carbon deposition.

I. 緒 言

棚が溶鋳炉操業の能率向上を非常に阻害していることはよく知られている。しかしながら棚の発生状況、あるいは原因については明確に把握し難く、ただ推定に依存している現状である。したがって棚に関する研究は非常に困難であり、ほとんど実施されていない。

著者らは鉄鋳石の還元実験を実施中、偶然の機会にある条件によつて還元用ガスが鋳石試料中を通過し難くなり、ちょうど溶鋳炉のシャフト部における棚と近似の状況になることを見出した。この現象を基礎にして溶鋳炉のシャフト部における棚吊りを研究した。

II. 実 験 装 置

Fig. 1 は実験装置を示す。①はニクロム線加熱による電気炉、②は25Cr-20Niの耐熱ステンレス鋼管の充填塔、③は鋳石あるいは鋳石およびコークスの混合物、④は還元ガスの導入口を示す。充填塔の下端は水封⑤によ

り気密にし、この水面の上下により炉内圧力の変化を感知できる。また⑥は炉内圧力計、⑦は浮遊式流量計を示す。炉内の温度分布はニクロム線の加熱回路を五段に分け供給電流を増減し自由に変更できる。炉内各部の温度はC.A熱電対により測温出来る。還元ガスの流量は5l/mn一定とした。充填層の高さは実験(1)については503mmとし、炉内の温度分布を溶鋳炉のそれに近似させて実験した。それに対して実験(2)では充填層の高さを100mmとして充填層の温度は均一に保ち、一定温度における現象について調査した。

実験方法は

- (1) 鋳石を充填後 N₂ ガスを導入し
- (2) 電気炉に電気を通じ、所定温度まで加熱する。
- (3) 所定温度に達したら、温度調節計にて一定温度

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄株式会社, 八幡製鉄所技術研究所 工博

*** 八幡製鉄株式会社, 八幡製鉄所技術研究所

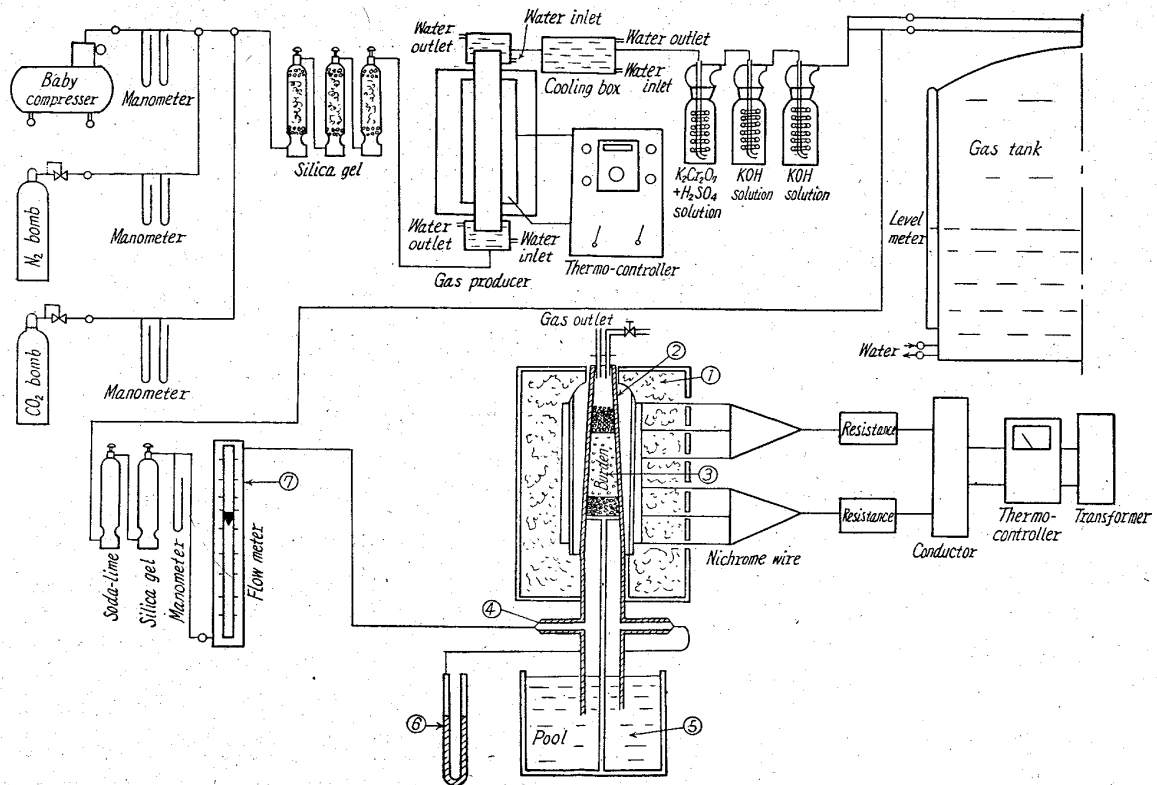


Fig. 1. Flow sheet of the experiment on hanging.

に保定する。

(4) N₂ ガスを還元ガスに切換え、ただちに炉内圧を測定する。

(5) 一定時間毎に炉内圧を測定する。

(6) 炉内圧が 60mm H₂O に達したときを棚吊りとみなしガスを止める。

(7) 実験によつては炉頂ガスを一定時間毎に CO, CO₂, H₂ の分析を行なう。

III. 実験結果

1. 実験 (1)

鉍石充填塔に粒度 3~5mm のゴア鉍石をみだし、炉頂温度を 100°C に、また充填塔下端の温度を 800°C にし、その間の温度分布を溶鋳炉のシャフト部の状況に近似させるように電気炉をコントロールした。そして成分の異つた三種の還元ガスを 5 l / mn の割合で流しつつ供給ガス圧の変化を測定した。時間の経過にともなう炉内圧力の変化を Fig. 2 に示す。

CO 30%, N₂ 70% のガスの場合にはガスを入れ始めてから 50mn 間ガス圧はほとんど変化せず順調に鉍石層を通過していたが、その後は急速にガス圧が上昇し最後には通過困難となつた。この時の状況は溶鋳炉のシャフト部における棚吊り時に近似している。

つぎに CO 20%, N₂ 80% と CO 濃度を減少せしめ

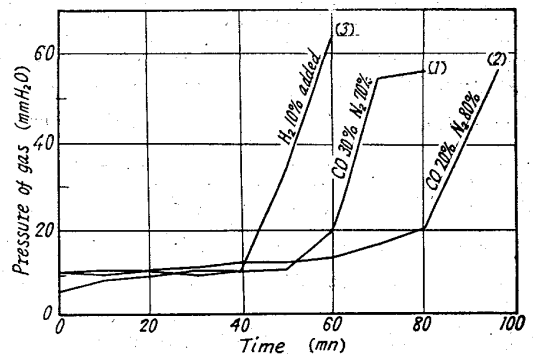


Fig. 2. Relation between pressure of gas and time.

た所、同図に示すごとくガスを入れ始めてから 80mn 後に急にガス圧が上昇した。この結果からわかるように CO 濃度が高いほどガス圧の上昇する時期が早い。また CO, N₂ 混合ガスに H₂ を 10% 添加した場合はガス圧上昇時期はさらにすみやかになることがわかつた。

2. 実験 (2)

実験 (1) により溶鋳炉内のシャフト部における棚吊りに近似せる現象が再現出来ることが明らかとなつたので、さらにその原因を詳しく調査するため、鉍石充填層の高さを 100mm とし均一な温度にて実験を行なつた。

(1) 温度の影響

炉内温度の影響を調査するため、3~5mm のゴア鉍

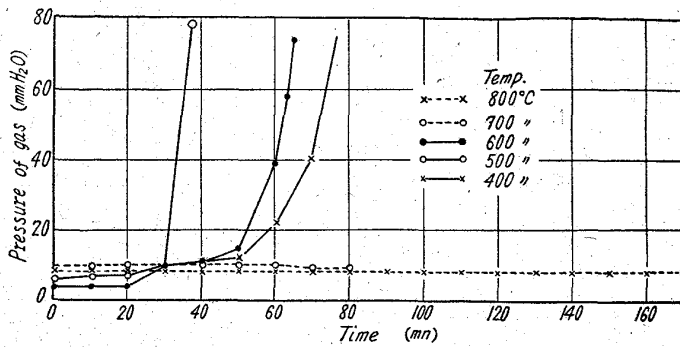


Fig. 3. Effects of furnace temperature.
(Goa : Ore size 3~5mm, CO 30%, N₂ 70%)

に CO の濃度が高いほど carbon deposition 反応による炭素の析出が増大し、棚が早く生じている。棚の発生時間は CO 濃度 5% 減ずるごとに約 10mn ずつ遅くなっている。

(b) CO₂ 添加の影響

溶鋳炉のシャフト部を通過するガスには間接還元で生じた CO₂ が 10~15% 含まれているので、30% CO に CO₂ を 5 および 10% 添加した場合の影響を調査した。鉱石は 3~5mm のゴア鉱石、温度は 500°C である。その結果を Fig. 4 ④⑤ に併記した。

石について 400 から 800°C まで 100°C 間隔で変化させ Fig. 3 の結果を得た。この結果から明らかなように 700~800°C においては炉内ガスの圧力変化はほとんどなく、棚吊り現象は認められない。それに対し 400, 500 および 600°C では還元ガス導入開始より 30~80mn で圧力が上昇し通風困難となった。そして実験終了後装置を調べたところ鉄鉱石の間に微粒の炭素がつまり通風を妨げていることがわかった。この現象は 500°C が最も早く、約 35mn で圧力 60mm H₂O に達した。このことはこの温度において CO の分解速度が最も大きいことを示している。CO の分解は一般に酸化鉄および金属鉄が触媒作用をなし、分解速度が上昇するといわれている¹⁾。本実験の結果によればその触媒効果は 500°C において最も大きいことが明らかとなった。したがって今後の実験では CO の分解速度の最も大きい 500°C における諸因子の影響について調査した。

(2) 還元ガス成分の影響

(a) CO ガス濃度の影響

CO ガス濃度を 30%, 25%, 20% と変化させ Fig. 4 ①②③ に示す結果を得た。鉱石は 3~5mm 粒度のゴア鉱石、温度は 500°C である。この図より明らかなよう

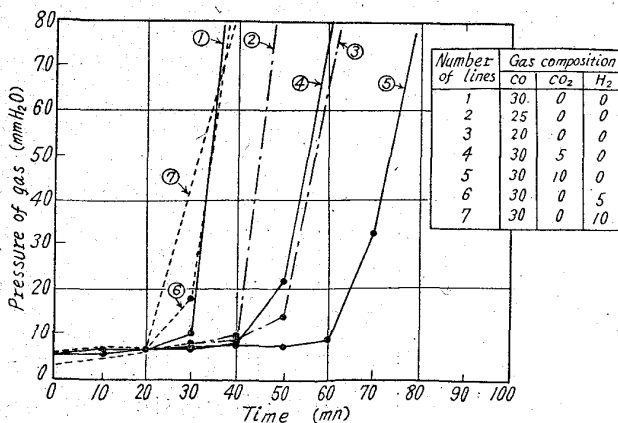


Fig. 4. Effects of gas composition.
(Goa : Ore size 3~5mm, temp. 500°C.)

CO₂ を添加しない①, CO₂ を 5% 添加した④および 10% 添加した⑤を比較すると CO₂ 添加は結局 CO 濃度減少と結びついて棚吊り時間は遅くなるのが認められ、5% CO₂ を添加するごとに 20~25mn 遅れる。また CO 30%, CO₂ 0% の還元ガスを 20mn 間導入し、炉内通風が困難になる直前に CO₂ を 30% 添加したところ、70mn 継続しても棚はかからなかった。その後 CO₂ を止めて再び CO 30%, N₂ 70% のガスを通したところ、直ちに棚が生じ通風困難となった。このことから溶鋳炉内のごときシャフト上部で CO₂ が 10~15% 含まれている炉内ガスが通過している場合は、この点からは CO および N₂ だけより成る還元ガスの場合よりも棚がかかりにくいものと思はれる。

(c) H₂ 添加の影響

CO 30% のガスに H₂ 5, 10% 添加した結果を Fig. 4 ⑥⑦ に併記した。鉱石は前と同じく 3~5mm のゴア鉱石、温度は 500°C である。この図から明らかなように H₂, 0% (折線①) と 5% (折線②) ではあまり差異は認められないが、H₂ 10% (折線⑦) では約 10mn 早く圧力が上昇し始めている。このことは H₂ 存在のもとでそれが触媒作用をし CO の分解が促進されるという BAUKION ら¹⁾の実験と一致している。

(3) 鉱石粒度の影響

これまでの実験の粒度は 3~5mm 一定であつたが、これと 5~8mm, 8~11mm の粒度のものを比較し鉱石粒度の影響を調査した。その結果を Fig. 5 に示す。この図から明らかなように粒度が大きい程圧力上昇を開始する時間はおそい。粒度が大きくなると鉱石間の空隙が大となり、したがって沈積炭素によりつまる時間が遅くなりまた鉱石と接触するガス量が減少するため、炭素の沈積速度は遅くなり、棚吊りにいたるまでの時間は長くなるのと考えられる。溶鋳炉のシャフト部においても鉱石間の空隙が部分的に小となった状態において、還元ガス中の CO の分解が急激に生じ棚吊りが発生するのではないかと推察される。

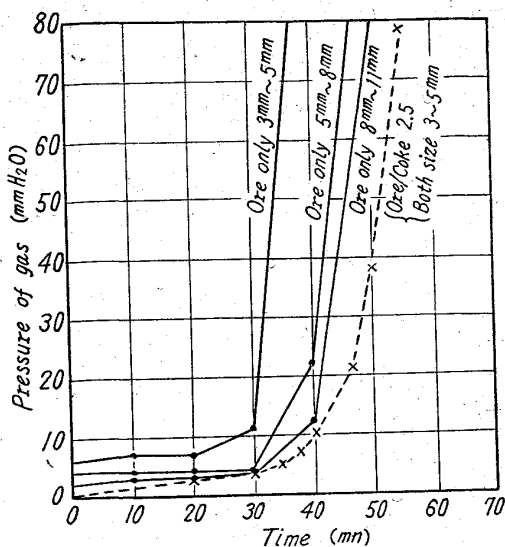


Fig. 5. Effects of ore size and ore/coke. (CO 30%, N₂ 70%, temp. 500°C.)

(4) コークスの影響

実際の溶鉱炉ではシャフト上部は ore/coke がほぼ 2.5 の割合で鉱石とコークスが充填されている。そこで 3~5mm のゴア鉱石に同粒度のコークスを 2.5 対 1 の割合で混合し実験した。その結果を Fig. 5 に併記した。鉱石単味に比較して通風初期における圧力も低く、圧力上昇開始時間もおそくなっている。これはコークスの混入により鉱石間における還元ガスの通風状態が良好となるためと思はれる。

(5) 鉱石銘柄の影響

現在溶鉱炉で使用されている主要鉄鉱石について銘柄別の実験を行ない Fig. 6 の結果を得た。これから明らかなようにゴア、ズンゲン、アドリアニタス、インド、ブラジルなどの赤鉄鉱系鉱石は 30~40mn でガス圧力が急上昇し棚吊り現象を生じている。すなわち赤鉄鉱系鉱石を使用した場合に圧力が急上昇する時間はどの鉱石を使用してもほとんど同じである。これに対し、磁鉄

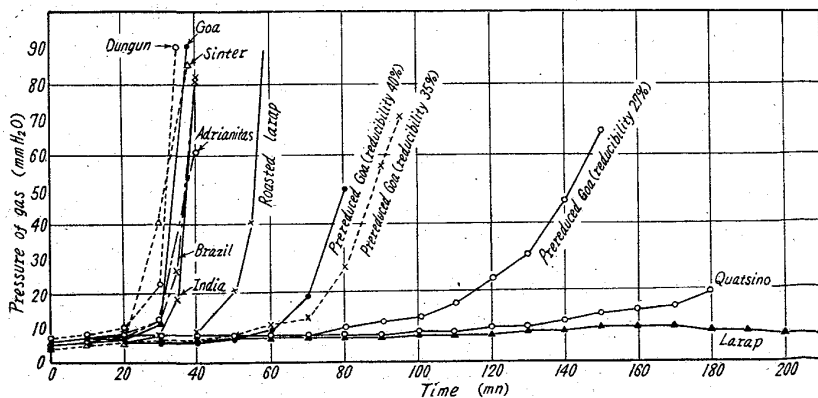


Fig. 6. Relation between pressure of gas and time. (Temp. 500°C, ore size 3~5mm, CO 30%, N₂ 70%)

系であるラップ、カッチーノなどは 3h ガスを通しててもガス圧の上昇は認められなかつた。

一般には磁鉄鉱は赤鉄鉱よりも炭素沈積量が大といわれているが、赤鉄鉱系の鉱石の場合は Fe₂O₃ が還元されて Fe₃O₄ となり、しかもこの Fe₃O₄ はカッチーノ、ラップのごとき Fe₃O₄ とことなり活性化された状態で存在しているため触媒効果が大きく CO の分解が促進されたものと考えられる。この点を今少し検討するため還元実験装置によりラップを酸化焙焼した鉱石およびゴア鉱石を半還元した鉱石について実験した。その結果は同図に示したごとくである。その結果によればラップのような磁鉄鉱系鉱石を一旦赤鉄鉱系に酸化したものの圧力急上昇点は赤鉄鉱にかなり近づく。これに対し予備還元鉱石はゴア鉱石よりも棚吊り時間は遅くなり、また還元率が小さい程遅れているのが認められる。しかし、後述するように鉱石間に沈積した炭素量は、赤鉄鉱系鉱石よりもむしろ多くなっている。

IV. 考 察

1. 析出炭素積算量および析出速度について

Fig. 7 は各銘柄の鉱石について時間と析出炭素積算量との関係を示した。計算式を次に示す。

$$C = V(1 - (N_2)_{in} / (N_2)_{out}) \times 12 / 22 \cdot 4$$

但し C : 単位時間に析出する炭素量

V : 単位時間に流れる還元ガス量

(N₂)_{in} : 供給ガスの N₂%

(N₂)_{out} : 炉頂ガスの N₂%

○印は棚吊りが起つた位置を示す。これによると赤鉄鉱系鉱石はおよそ 3~4g の析出炭素積算量にて棚吊りが発生しているのがわかる。これに対し磁鉄鉱系のカッチーノ鉱石は 180mn において 3.2g の析出炭素積算量にもかかわらず、棚吊りは発生していない。このことから棚吊りの難易は単に析出炭素積算量だけではわからない。

またゴアの半還元鉱石はこの図から明らかなようにいずれも析出炭素積算量がいちじるしく多いにもかかわらず棚吊りは発生しにくい。

Fig. 8 は Fig. 7 と同じ鉱石について炭素の析出速度について計算したものである。Fig. 7 において棚吊りと析出炭素積算量は明らかな関係は得られなかつたが炭素析出速度とは関係があるのが認められる。すなわち赤鉄鉱系鉱石では炭素析出速度が 1.5~2.0g/10mn において棚吊りを発生している。ラップの酸化焙焼鉱石も

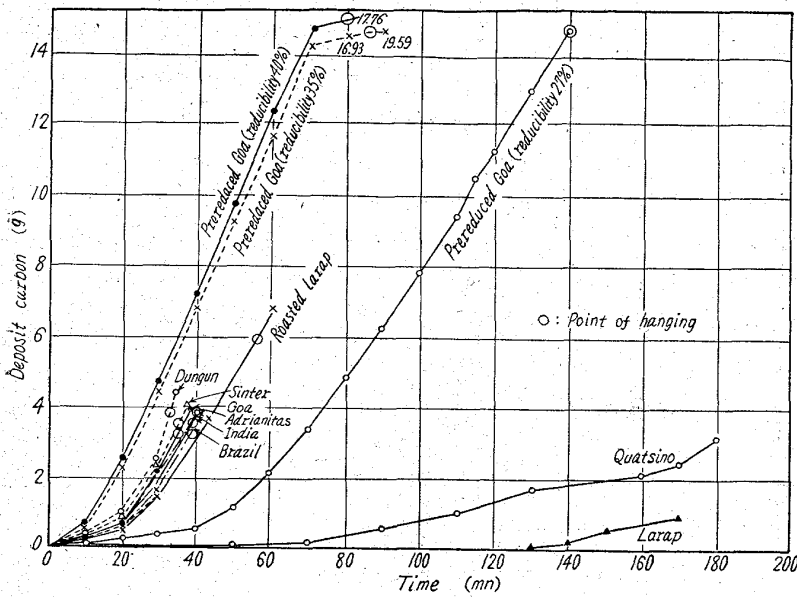


Fig. 7. Relation between deposit carbon and time. (Temp. 500°C, gas rate 5 l/mn, ore size 3~5mm)

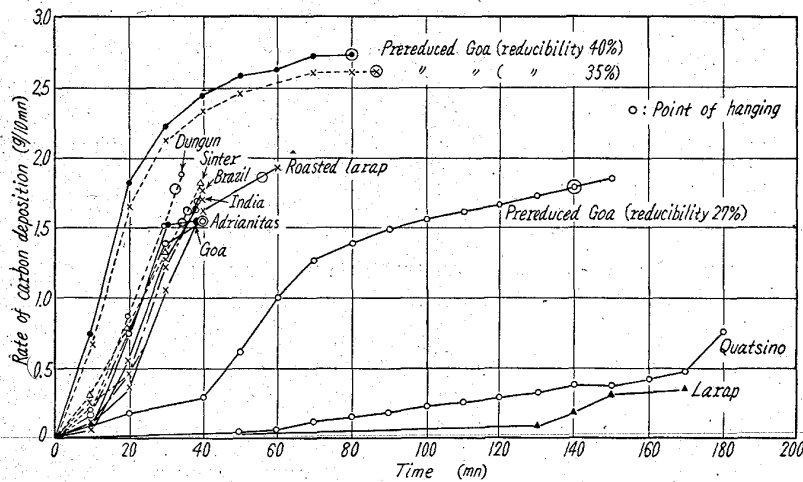


Fig. 8. Relation between rate of carbon deposition and time. (Temp. 500°C, gas rate 5 l/mn, ore size 3~5mm, CO 30%, N₂ 70%)

同様である。これに対しカッチーノ 鉱石，ララップ 鉱石は 180mn において炭素析出速度は 0.75 g/10mn 以下でいずれも棚を発生していない。このことから棚の発生は炭素析出速度と密接な関係があることがわかる。ただ半還元鉱石は例外で，予備還元を進めたものほど圧力上昇しやすい。これは他に原因があるのであろう。

Fig. 9, 10 はそれぞれ Fig. 4, 5 に示したゴア 鉱石について CO 濃度の影響，CO₂ 添加の影響，粒度の影響を調査した結果と炭素析出速度の関係を求めたものである。粒度を変えた場合はガス圧が上昇する点はことなつてをり，粒度が大きいほど多量の炭素析出を必要とする。すなわち粒度が大きい程ガス圧が上昇し難くなる。

以上の結果より溶鉱炉のシャフト上部で生ずる棚は，

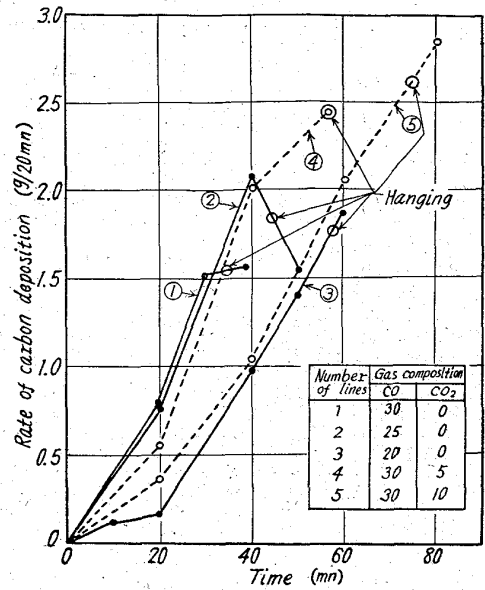


Fig. 9. Relation between gas composition and carbon deposition. (Goa : Temp. 500°C, ore size 3~5 mm)

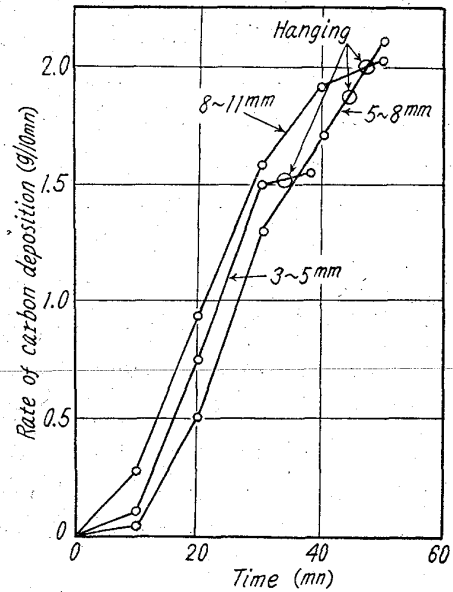


Fig. 10. Relation between ore size and rate of carbon deposition. (Goa : Temp. 500°C, CO 30%, N₂ 70%)

炭素析出速度と原料間の空隙の大きさとの関連によつて生ずると考えて差支えないであらう。空隙が比較的小さく炭素析出速度が相対的に大きい場合に空隙が微粒炭素でつまり棚となるのである。したがつてこれを防止するためには原料間の空隙を適正にし，かつ carbon deposition 反応を限界値以下に押えることが肝要である。

V. 結 言

小型の堅形シャフト炉を使用し、シャフト部における棚吊りに関する実験を行ない次の結論を得た。

(1) 鋳石充填層の温度分布を溶鋳炉のシャフト部に近似させて、下部より CO 30%, N₂ 70% の成分の還元ガスを導入した結果、ガスを入れはじめてから 50mn ガス圧はほとんど変化しなかつたが、その後急激にガス圧が上昇し、ついには通過困難となつた。これはちようど溶鋳炉のシャフト部における棚吊りと近似の状況になつたものと思われ、大変興味深いことである。また CO %が減少すると棚吊り時間は遅くなり、また H₂ を添加すると速くなることが確認された。

(2) 鋳石充填層の温度を均一にし、圧力上昇開始時間におよぼす温度の影響を調査した結果、700°C および 800°C ではガス圧の上昇は認められないが 400, 500, 600°C では還元ガス導入開始より 30~80mn で圧力が上昇し、500°C が最も急激であつた。そして実験後の試料中の空隙は微粒炭素でつまり通風を妨げていることが分つた。これは試料の CO の分解反応に対する触媒作用が 500°C で最も大きくなるためである。

(3) CO ガス濃度を 30%, 25%, 20% と減少させた結果、CO の濃度が高い程 carbon deposition 反応による炭素の析出が増大するのが認められた。棚の発生時間は CO 5% 減ずるごとに約 10mn ずつ遅くなつていく。

(4) CO₂ を添加することにより、還元ガス中の CO 濃度減少と結びついて、棚吊り時間は遅くなるのが認められた。CO₂ 濃度が 5% 増加するごとに 20~25mn 遅れる。

(5) 鋳石の粒度を 3~5mm, 5~8mm, 8~11mm と変化させた結果、粒度が大きいと棚吊り時間は延長されるのが認められた。これは粒度が大きいと鋳石間の空隙が大となり、析出炭素によりつまりにくいためと思われ。このことからシャフト部において鋳石間の空隙が小となると、還元ガス中の CO の分解により棚を吊り易くなると考えられる。

(6) 充填層内に鋳石の他にコークスを ore/coke = 2.5 の割合で混合した場合は鋳石単味と比較して、通風初期の通気圧力も低く、棚吊り時間もおそくなるのが認

められた。これはコークスの混入により鋳石間における還元ガスの通風状態が良好になつたためと思われる。

(7) 赤鉄鋳系および磁鉄鋳系の代表的な鋳石について実験した結果、赤鉄鋳系鋳石は 30~40mn でガス圧が上昇し棚吊り現象を生じている。それに反し磁鉄鋳系鋳石は徐々にガス圧は上昇しているが、3h ガスを通して急激なガス圧の上昇を生じない。これは赤鉄鋳系鋳石はガスを通すことにより一部還元されて Fe₃O₄ となり、この Fe₃O₄ は磁鉄鋳中の Fe₃O₄ と異り活性化された状態であり、CO の分解が増大するためと思われる。またラップ鋳石を酸化焙焼した鋳石は上と同じ理由により CO の分解速度が上昇し棚吊り時間は早くなる。

(8) 現溶鋳炉に使用されている主要鉄鋳石を 8 銘柄選択し棚と炭素析出との関係について実験および検討したところ非常に密接な関係があることがわかつた。

(9) 炭素の析出速度は鋳石銘柄によつてことなるが、炭素析出速度が 1.5~2.0 g/10mn 以上で急激にガス圧が上昇する。したがつて炭素析出速度をそれ以下におさえることが大切である。しかし予備還元鉄鋳石は例外である。

(10) 鋳石粒度が大きくなると炭素析出速度が大きくなると風圧上昇を生じない。これは鋳石間の空隙が大きくなるためである。

(11) CO 濃度を变化させた場合、CO₂ を添加した場合も棚吊りと炭素析出速度とは関係があることが分つた。

(12) 以上の結果より溶鋳炉のシャフト上部で生ずる棚の 1 部は炭素析出速度と原料間の空隙の大きさとの関連において生ずることがわかつた。空隙が比較的小さく炭素析出速度が相対的に大きい場合に、原料間の空隙が微粒炭素でつまり棚となる。したがつてこれを防止するためには原料間の空隙を適正にし、かつ carbon deposition 反応を限界値以下に押えることが肝要である。

(昭和37年5月寄稿)

文 献

- 1) 沢村 宏: 理論鉄冶金学, 基礎篇, p. 379