

棚吊りにおよぼす炭素析出加速度の影響について*

(溶鋳炉の棚に関する研究—II)

児玉惟孝**・重見彰利***・堀尾竹弘***・高橋良輔***

On Effects of Acceleration of Carbon Deposition on Hanging.

(Studies of hanging of a blast furnace—III)

Koretaka KODAMA, Akitoshi SHIGEMI,

Takehiro HORIO and Ryosuke TAKAHASHI

Synopsis:

In the report "Studies of hanging of a blast furnace—I", we reported the results of investigation into the cause of the phenomenon that the permeability of iron ore bed is reduced. In this report, in order to exploit this phenomenon in the tendency of hanging in a blast furnace, we investigated the effects of some factors on the time till the permeability of iron ore bed is reduced.

The results obtained were as follows:

(1) About such factors which affect chemically on CO-resolution reaction, as FeO content in ore, CO and CO₂ in reducing gas, a close relationship between acceleration of carbon deposition and the time till the permeability of iron ore bed is reduced was established.

(2) The catalytic action of H₂ in reducing gas was weak, and there was no effect of H₂ in reducing gas under 10% H₂.

(3) Ore size and ore/coke ratio affect physically the Tendency of hanging in a blast furnace.

(Received 12 Jan. 1963)

I. 結 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。

溶鋳炉の棚に関する研究第I報において、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。そして諸条件におけるそれらの現象を観察し報告した。本報では、それらの現象を実際の溶鋳炉の棚吊性に適用すべく、炭素析出加速度を基礎として、棚吊時間(通気性が悪くなるまでの時間)と鋳石中のFeO量、還元ガス成分、鋳石粒度、ore/cokeなどの影響を調査した。

II. 実 験 装 置

Fig. 1に棚吊りの実験装置を示す。これは第I報で述べた装置と同一である。鋳石充填塔はステンレス製で、

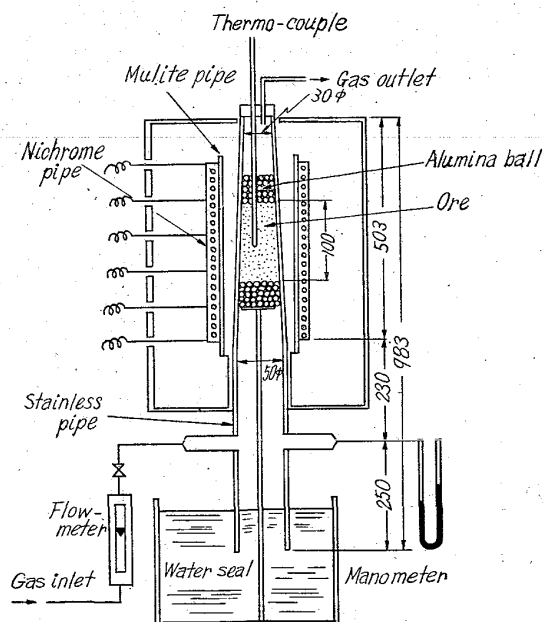


Fig. 1. Experimental apparatus.

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表

昭和37年1月12日受付

** 八幡製鉄所技術研究所, 工博

*** 八幡製鉄所技術研究所

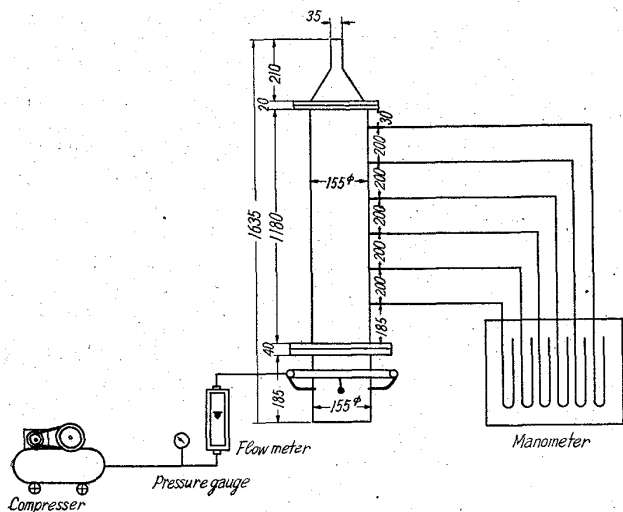


Fig. 2. Apparatus for determining pressure drop of ore burden.

その周囲にニクロム線をめぐらし、試料の温度を一定に保っている。鉱石の充填高さは100mmで、その上下部に保温用アルミナ球を充填する。炉内温度は前回の実験結果から、炭素析出反応の最も盛んな500°C一定とした。還元ガス量は5 l/mn一定である。還元ガス成分はCO 30%, N₂ 70%を標準とし、CO₂, H₂を添加した。また鉱石粒度は3~5 mmを標準とした。鉄鉱石の粒度と通気性の関係を知るための通気性測定装置をFig. 2に示す。この装置は空気圧縮機より高圧空気を導き、圧力計、浮遊式流量計を経て4本の羽口より鉱石充填層の下部より送り込む。レイノルズ数を大型溶鉱炉シャフト部のそれとほぼ等しくするため、大型溶鉱炉のシャフト部のガス流速と等しくなる流量、即ち1200 l/mnを通した。通気性の測定は高さ1m、断面積1m²の鉱石充填層における圧力損失kg/m²/mで表すものとする。

III. 実験結果および考察

(1) 炭素析出加速度について

粒度3~5mmの各種銘柄の鉱石について、時間の経過に伴う炉内圧力の変化を調査した結果はFig. 3に示す如くである。この図に

ついては第I報で考察したごとく、各種鉱石はそれぞれ特定の時間で急激に上昇する。赤鉄鉱系鉱石では30~40 mnで急激に上昇し、磁鉄鉱系鉱石では長時間かかり徐々に上昇する。本実験では便宜上炉内圧力が60mmH₂Oに上昇した時の時間を棚吊り時間とした。但し、磁鉄鉱系鉱石の場合は長時間炉内圧力が上昇しない場合が多いので最高3h 20mnを棚吊り時間とした。Fig. 4は同じ実験について炉頂ガス中のCOおよびCO₂を分析し、鉱石充填層内における炭素析出量の変化を示したものである。Fig. 3で示した炉内圧力の上昇が速い赤鉄鉱系鉱石では短時間で多量の炭素が析出しており、一方磁鉄鉱系鉱石では徐々に析出する。同図で○印は棚吊り時間、すなわち炉内圧力が60mm H₂Oに達した時間を示す。ゴア、ヅングン、アドリアニタス、インドなどの赤鉄鉱では炭素析出量が3.5~4.5 gで棚吊りを生じているがアカリは10 gに達している。このように炭素析出量と棚吊り時間とは相関関係は認められない。

Fig. 4に示した各鉱石およびその他還元ガス中のCO、

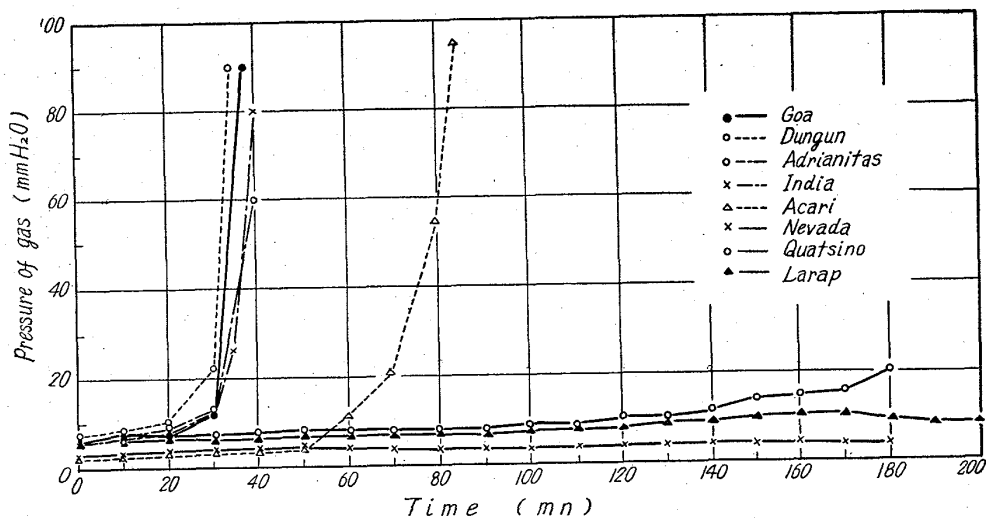


Fig. 3. Relation between time and pressure of gas.

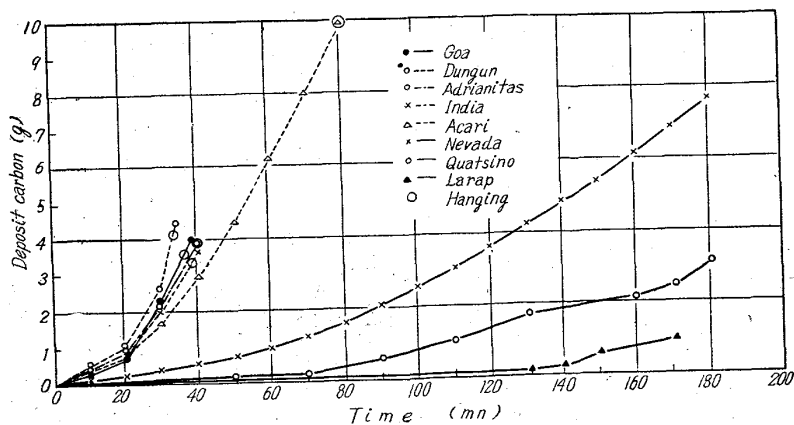


Fig. 4. Relation between time and deposit carbon.

Table 1. Results.

No.	Sorts of iron ore	FeO (%)	Ore size (mm)	Oer/Coke	Gas composition (%)			T (mn)	Regression curve $y = a_1t^2 + a_2t + a_3$				
					CO	CO ₂	H ₂		a ₁	a ₂	a ₃	F	d ² y/dt ²
1	India	0.30	3~5	Ore only	30.4	0	0	40	2.333 × 10 ⁻³	4.786 × 10 ⁻³	-34.299 × 10 ⁻⁸	618**	4.666 × 10 ⁻³
2	Brazil	0.30	"	"	30.2	0	0	40	2.663	14.274	41.771	566**	5.326
3	Goa	0.74	"	"	29.4	0	0	38	3.284	19.480	6.587	3047**	6.568
4	Dungun	3.41	"	"	30.4	0	0	35	2.841	1.037	26.318	1484**	5.682
5	Adrianitas	6.08	"	"	30.2	0	0	40	2.864	25.151	5.657	227**	5.728
6	Acari	21.91	"	"	29.8	0.2	0.2	87	1.205	30.528	182.439	3207**	2.410
7	Larap	23.88	"	"	30.4	0	0	170	0.080	6.019	155.219	93**	0.160
8	Nevada	25.20	"	"	30.4	0.2	0.2	180	0.207	6.026	127.209	10123**	0.414
9	Quatsino	27.44	"	"	30.2	0	0	180	0.169	9.368	78.501	1446**	0.238
10	Goa	0.74	"	"	25.0	0	0	50	1.619	5.739	10.143	1178**	3.238
11	"	"	"	"	20.2	0	0	60	1.079	14.161	28.071	2402**	2.158
12	India	0.30	"	"	28.8	5.0	0	80	1.264	10.749	168.008	1210**	2.528
13	Brazil	0.30	"	"	29.8	4.8	0	80	1.277	16.006	100.280	2734**	2.554
14	Goa	0.74	"	"	28.8	5.0	0	56	1.717	4.721	3.261	4102**	3.434
15	Dungun	3.41	"	"	28.2	10.4	0	80	1.000	2.635	6.724	17909**	2.000
16	India	0.30	"	"	27.2	10.4	0	90	0.963	12.437	73.436	11292**	1.926
17	Goa	0.74	"	"	27.4	9.2	0	80	1.067	6.534	24.625	26253**	2.134
18	Dungun	3.41	"	"	27.8	10.2	0	85	0.915	0.554	10.374	7372**	1.830
19	Goa	0.74	"	"	24.8	14.6	0	210	0.162	73.937	1017.6	2179**	0.324
20	"	"	"	"	29.2	0	4.5	38	3.339	5.715	47.466	711**	6.678
21	"	"	"	"	28.5	0	4.9	38	2.973	2.446	20.153	2010**	5.946
22	"	"	"	"	28.0	0	10.4	35	2.979	6.855	26.188	573**	5.958
23	"	"	5~8	"	30.6	0	0	55	3.73	60.84	83.92	2799**	7.46
24	"	"	8~11	"	30.6	0	0	88	2.344	52.91	72.39	5399**	4.68
25	"	"	11~15	"	30.3	0	0	111	1.64	1.73	32.17	7831**	3.28
26	"	"	15~20	"	30.6	0	0	142	0.93	24.39	231.28	1705**	1.86
27	"	"	3~5	3.5	30.2	0	0	37	2.651	14.722	5.936	2331**	5.302
28	"	"	"	3.0	30.4	0	0	40	2.774	33.532	13.714	1350**	5.548
29	"	"	"	2.5	30.4	0	0	49	2.018	5.273	21.060	1945**	4.036

CO₂, H₂ 濃度をかえた場合, 粒度を変えた場合, ore/coke を変えた場合につき, 時間と炭素析出量の関係を第1式のごとき2次回帰した.

$$y = a_1t^2 + a_2t + a_3 \dots \dots \dots (1)$$

ただし y: 炭素析出量 (g)
t: 時間 (mn)

a₁, a₂, a₃: 定数

各実験につき, F 検定した結果は Table 1 に示したごとくでいずれも非常に高い信頼性で回帰できた.

一般に炭素析出反応は酸化鉄および金属鉄などの触媒により反応が促進されると言われているが, もし触媒作用がなければ炭素析出量と時間とは直線的な関係であるはずである. 然るに上記のごとく炭素析出量と時間の関係が二次曲線で回帰されるということは, 一酸化炭素の分解反応は還元されて生成した低級酸化鉄或は金属鉄の触媒作用により二次曲線的に反応が進行することが明かとなった.

また第I報において, 棚吊り時間は炭素析出速度と密接な関係があることを確認した. そこで二次回帰曲線を微分して加速度を求め, それと棚吊時間との関係を調べた. この結果を Fig. 5 に示す. 横軸に対数をとることにより直線となり, 回帰式は次の通りである.

$$T = -110 \cdot 08 \log_{10}(d^2y/d^2t) - 210 \cdot 21 \dots \dots \dots (2)$$

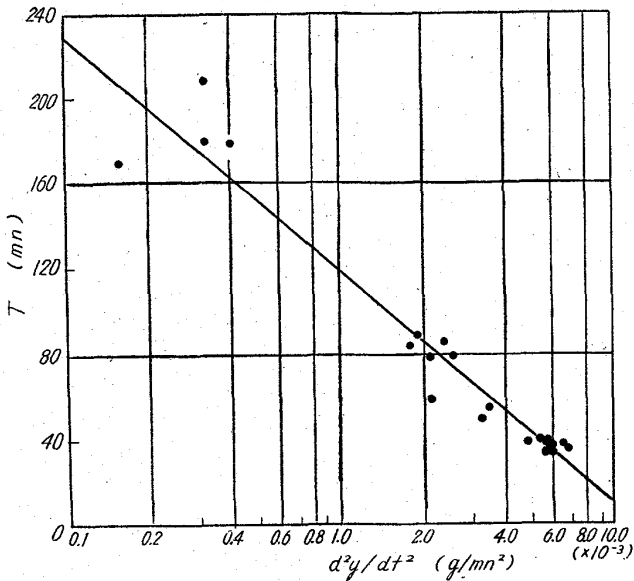


Fig. 5. Relation between T and d^2y/dt^2 .

Table 2. Variance analysis.

Factors	S	ϕ	V	F_0
R	56871.7	1	56871.7	266.172**
e	4273.3	20	231.665	—
T	61145	21	—	—

ただし、 T : 棚吊時間 (mn)

d^2y/dt^2 : 炭素析出加速度 (g/mn^2)

この回帰直線の分散分析表を Table 2 に示す。

この表から明らかなように 1% 以下の危険率で相関性が認められ、第(2)式で回帰できる。

この結果から、炉内圧力が上昇するまでの時間、すなわち棚吊時間は炭素析出速度と密接な関係があり、炭素析出加速度から棚吊時間を推察することができる。次に炭素析出加速度を基礎として鉱石の銘柄、還元ガス成分などの関係を調査した。

(2) 炭素析出加速度と鉱石銘柄との関係

Fig. 4 に示したごとく、鉱石銘柄の異なつた赤鉄鉱系鉱石と磁鉄鉱系鉱石では棚吊時間は全く趣きを異にし、前者は後者に比べ棚吊時間は短い。これは赤鉄鉱は磁鉄鉱に比べ、還元性が良好であることから、比較的低温度における還元も赤鉄鉱の方が多量進行しているため触媒効果が大きいのではないと思われる。

鉱石銘柄の影響をみるため、鉱石中の FeO 分析を行ない、 FeO 量と炭素析出加速度との関係を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。 FeO 量が漸次変化する鉱石が少ないので測定点が散つた傾向はあるが、 FeO 量の高い鉱石、すなわち磁鉄鉱系の鉱石は炭素析出加速度が小

さく、一方 FeO 量の低い赤鉄鉱系の鉱石は炭素析出加速度が大きい。

(3) 炭素析出加速度と還元ガス成分との関係

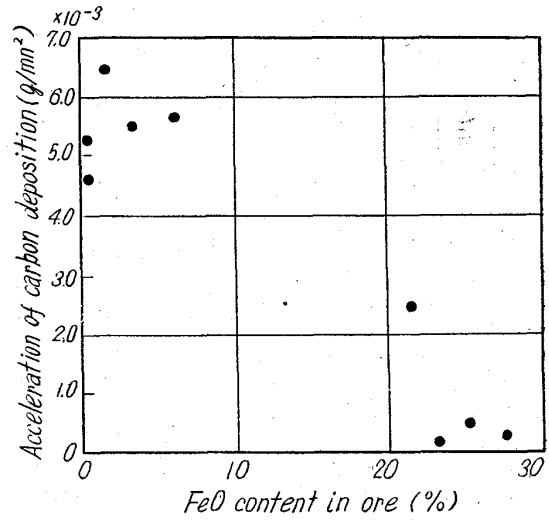


Fig. 6. Relation between FeO content in ore and acceleration of carbon deposition.

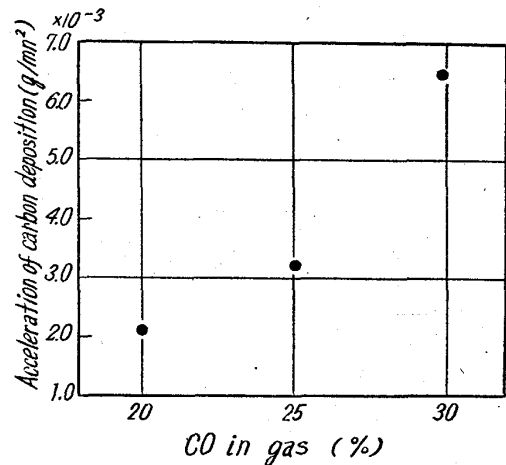


Fig. 7. Relation between CO in gas and acceleration of carbon deposition.

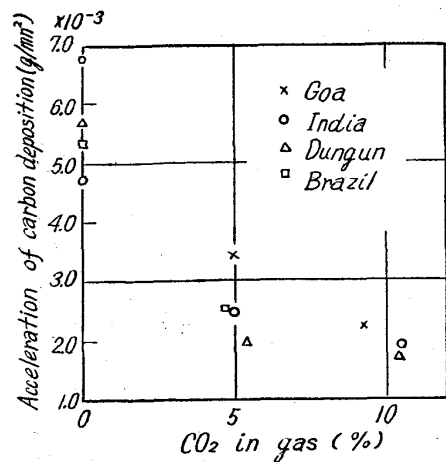


Fig. 8. Relation between CO_2 in gas and acceleration of carbon deposition.

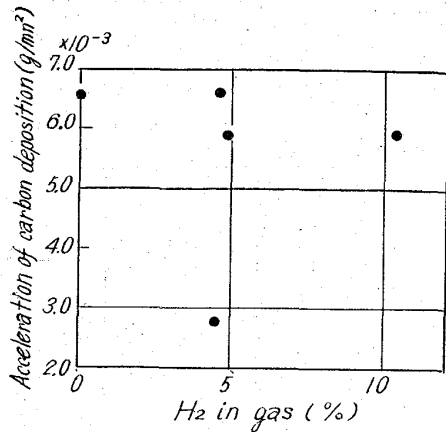


Fig. 9. Relation between H₂ in gas and acceleration of carbon deposition.

Fig. 7 は炭素析出加速度と還元ガス中の CO 濃度との関係を示す。CO 濃度の上昇、すなわち CO 分圧が高くなるに従い、炭素析出加速度は上昇し、棚吊時間が短くなる。

Fig. 8 は炭素析出加速度と還元ガス中の CO₂ 濃度との関係を 2, 3 の鉱石について調べた結果である。この場合も炭素析出加速度と CO₂ 濃度とは高度の相関関係が得られ、CO₂ 分圧の上昇により、CO 分解反応は緩慢になることが明らかである。

Fig. 9 は炭素析出加速度と還元ガス中の H₂ 濃度の関係である。ガス中の水素は一般に CO 分解反応の正触媒効果をもつと云われているが、Fig. 9 から明らかなように炭素析出加速度とは顕著な相関性をもっていない。また Table 1 から明らかなように棚吊り時間は H₂ を添加しない No.3 は 38mn, H₂ 約 5% 添加した No.20, 21 は 38mn, 10% 添加した No.22 は 35mn であり、ほとんど差は認められない。最近溶鉱炉操業法の進歩に伴い、重油或は C.O.G など添加する操作が盛んになってきつつあるが、その重油、或は C.O.G 添加量が増加し、シャフト部を上昇するガスの H₂ はますます高くなる傾向にある。しかし、実験結果から明らかなように、シャフトガス中の H₂ が CO 分解反応を促進し、装入物の通気性を阻害する懸念はないものと思われる。

Fig. 10 は八木教授²⁾らの結果で、炭素析出におよぼす H₂ の影響を示したものである。本実験と同じ 500°C の温度では H₂ を 10% まで添加しても炭素析出量はほとんど変化していない。しかし、525°C においては H₂ を 5% 添加すると炭素析出量は急激に増加し、10% 添加した場合よりも高い結果を示しているが、その原因は明らかでない。それ以上の温度では炭素析出量は減少し、575°C 以上では H₂ 添加の影響はみられない。このよう

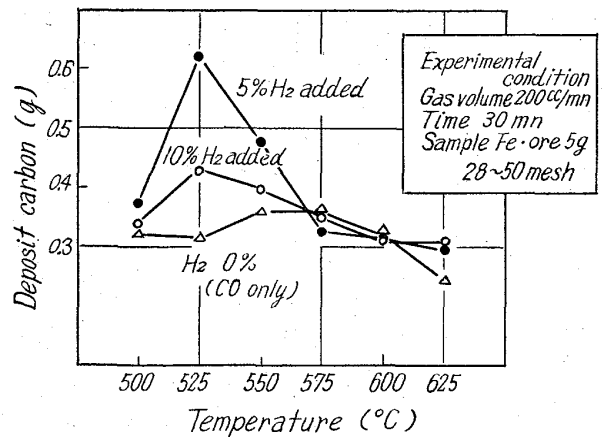


Fig. 10. Effect of H₂ in gas on carbon deposition.

に H₂ が炭素析出におよぼす影響は極くせまい温度範囲でみられるが、高炉シャフト部の温度分布を考えた場合また本実験結果からも明かなように、シャフトガス中の H₂ が炭素析出に大きな影響をおよぼすということは考えられず装入物の通気性を阻害する懸念はないと思われる。

(4) 鉱石中の FeO および還元ガス成分の影響を表わす回帰式

(2) および (3) で検討した鉱石中の FeO および還元ガス成分が炭素析出加速度におよぼす影響はその機構から考えると、いずれも CO 分解反応に触媒を通じての化学的影響と考えることができる。したがってこれらをまとめて一つの回帰式で表わすことができれば便利である。そこで多重線型回帰を試みた。その結果、第(3)式に示すごとく回帰式をえた。

$$d^2y/dt^2 = 10^{-3} [-0.15101(\text{FeO}) + 0.3397(\text{CO}) - 0.23296(\text{CO}_2) + 0.16615(\text{H}_2) - 4.9545] \dots\dots\dots (3)$$

ただし d^2y/dt^2 : 炭素析出加速度 (g/mn²)

- (FeO): 鉱石中の FeO%
- (CO): 還元ガス中の CO%
- (CO₂): " CO₂%
- (H₂): " H₂%

(FeO), (CO), (CO₂), (H₂) の偏回帰係数の有意性を統計量 t_0 で検定した結果、次に示すように (H₂) を除けば、いずれも危険率 1% 以下で有意性が認められた。

$$t_0(\text{FeO}) = -5.2467^{**}$$

$$t_0(\text{CO}) = 2.9894^{**}$$

$$t_0(\text{CO}_2) = -4.0656^{**}$$

$$t_0(\text{H}_2) = 1.5503$$

第(3)式に各条件を代入することにより、炭素析出加

速度が求まり、それを第(2)式に代入すれば (FeO), (CO), (CO₂), (H₂) が棚吊時間におよぼす影響を推察することができる。

(5) 棚吊時間と粒度との関係

次に充填される鉱石の粒度の影響について調べた結果について述べる。これまでの諸実験では鉱石の粒度は3~5 mmであつたが、それを15~20mmまで変化させた。粒度指数は非連続的であるので、通気性、すなわち各粒度の鉱石を断面積1m²、高さ1mの充填層における圧力損失を測定し、それで表わした。

この圧力損失の測定には Fig. 2 に示した通気性測定装置を使用した。鉱石充填層は径10cm、高さ1mでその下部よりコンプレッサーにより高炉シャフト部のガス流速とほぼ等しい流量の空気を通し、圧力損失を測定する。粒度と圧力損失の関係を Fig. 11 に示す。圧力損失と棚吊時間との関係は Fig. 12 に示すごとくである。またこの回帰式を次式に示す。

$$T = -146 \cdot 5 \log_{10} P + 109 \cdot 69 \dots\dots\dots (4)$$

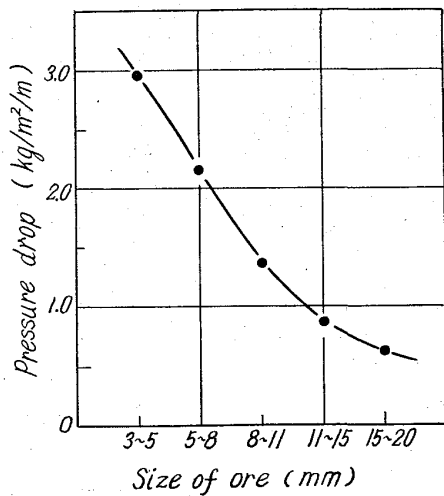


Fig. 11. Relation between size of ore and pressure drop.

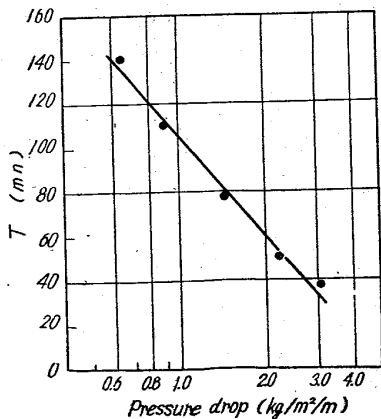


Fig. 12. Relation between pressure drop and T.

ただし
 P: 圧力損失 (kg/m²/m)
 T: 棚吊時間 (mn)
 この図から明らかのように圧力損失が小さくなると、すなわち粒度が大きくなると棚吊時間は長くなる。これは粒度が粗くなると鉱石間の

空隙はその1つ1つの体積が大きくなり炭素析出量は多くても通気性を阻害するまでにはいたらないためであると思われる。

(6) 棚吊時間と ore/coke の関係

これまでの実験は鉱石のみを充填した場合であるが、実際の高炉では鉱石とコークスは層状に充填されており、補正する必要がある。また重油添加操業が盛んになり、しかも、添加量が増加すると ore/coke はますます上昇する傾向にある。そこで ore/coke を現在大型溶鉱炉における実績である 2.5 から 3.5 まで変化せしめて棚吊時間との関係を求めた。その結果を Fig. 13 に示す。

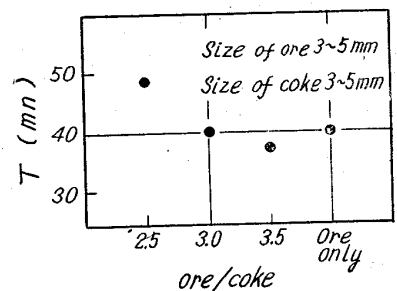


Fig. 13. Relation between ore/coke and T.

鉱石中にコークスが存在することにより、還元鉱石によるCO分解反応の促進は一部妨げられ、coke量が増せば、すなわち ore/coke が低いと棚吊時間は長くなる傾向がみられる。ore/coke が

3.5になるとこの粒度ではほとんど鉱石のみの場合と同じになる。この実験では鉱石とコークスの粒度は同じであるが、実際の高炉ではコークス粒度は鉱石粒度よりもかなり大きいいため、(5)で述べた粒度の影響も加わり、ore/cokeの低下と共に、さらに棚吊時間が長くなり、ore/cokeの影響は顕著になるものと考えられる。

現在のように重油添加操業が盛んになり、しかも多量の重油が使われるようになると、炉内を上昇するガス成分の変化とともに、ore/cokeの上昇による通気性の悪化も棚吊りにかなり大きな影響をもつものと考えられる。

IV. 高炉の棚吊り性との関連性について

Ⅲにおいて、シャフト炉における通気性阻害におよぼす各種因子の影響について検討し、第(1), (2), (3) (4)式を得た。これに諸条件を代入することにより、棚吊時間がある程度推察することができる。棚吊時間が長いということは長時間棚がかからないことで、いいかえれば棚がかかりにくいことである。従つて、溶鉱炉の棚吊性を棚吊時間の逆数で表わせば、棚吊性を相対的に表示することができる。また炭素析出反応は300~650°Cの温度範囲で起るので、装入物がこの温度範囲を通過するに要する時間が求まれば上述の棚吊時間と比較して溶

鋳炉の棚吊り限界というものを把握できると考えられる。しかし、実際の溶鋳炉のシャフト部における温度分布が正確に測定されていないので、まだ高い精度で棚吊り限界を論ずることはできない。この点に関し、今後さらに研究を進める必要がある。

V. 結 言

小型シャフト炉を使用し、高炉シャフト部における通気性阻害に関し、実験を行ない、次の結論を得た。

(1) 分解反応は時間の経過に伴い、2次曲線的に進行する。

(2) 鋳石中の FeO 量、還元ガス中の CO, CO₂, H₂ など、CO 分解反応に化学面で影響するものについ

ては炭素の析出加速度と棚吊り時間とは密接な関係がある。

(3) H₂ の触媒効果は小さく、10% 添加まではほとんど影響がない。

(4) 鋳石粒度および ore/coke は物理的な意味で棚吊り性に大きな影響をおよぼす。

(5) 実験式に諸条件を入れることにより、棚吊り性がある程度推察できるものと考えられる。

文 献

- 1) 児玉, 重見, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 345
- 2) 八木, 小田: 日本学術振興会製鉄第54委員会 No. 677 昭和37年7月14日

白心可鍛鑄鉄用白銑のガス脱炭*

長 崎 久 弥**・小 室 登***

On the Gas Decarburization of White Pig Iron

Used for White Heart Malleable Cast Iron.

Kyuya NAGASAKI and Noboru KOMURO

Synopsis:

The decarburization of white pig iron such as used for making the white heart malleable cast iron was studied mainly in the exothermic atmospheres of CO-CO₂-H₂-H₂O system converted from propane. The process of decarburization of white pig iron under various heating conditions was considered by comparing the decarburization behavior of the exothermic gas containing hydrogen about 10% converted at air ratio 14 with that of the wet hydrogen containing water vapour 4% and that of the mill scale forming atmospheres of the simple CO-CO₂ system around it. The results obtained were as follows.

In the flow of an exothermic gas, the decarburized amount of white pig iron was increased through a rising of propane-air ratio for producing the gas up to 10, but it was nearly independent of the variation of the air ratio in the range of 10 to 17 due to the concentration difference for carbon diffusion in the austenite phase reaching its maximum (when heated at 950°C for 4 hours in the gas cooled at 18°C after converted at 1000°C).

The decarburized weight in each atmosphere was decreased slightly in the order of the flow of wet hydrogen, the flow of the exothermic gas and the mill scale owing to the rising of the concentration difference for carbon diffusion in austenite due to the rising of surface carbon content with carbon potential of the atmospheres. It was observed that the surface structure of the decarburized layer which formed in each atmosphere in the experimental range 750 to 1100°C was uniform single ferrite only, so that the surface carbon content was kept to within the limit of the solid solubility of carbon in α iron phase.

Free cementite in the white pig tends to be stabilized and its graphitization becomes difficult with an increasing of the hydrogen amount in the decarburizing atmospheres. The rate of dissolution of graphite into unsaturated austenite as caused by decarburizing reaction was relatively small compared with that of cementite, hence the rate of decarburization was lowered with the progress of graphitization.

(Received 12 Jan. 1963)

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表 昭和38年1月12日受付

** 東京工業大学 理博 *** 東京工業大学