

次式により計算できる。

(1) CO 量 = $\sum a_i c_i + \Delta CO$ (10)

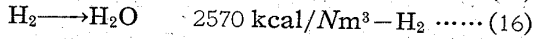
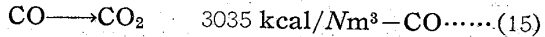
(2) CO₂ 量 = ΔCO_2 (11)

(3) H₂ 量 = $\sum a_i d_i + \Delta H_2$ (12)

(4) N₂ 量 = $\sum a_i e_i$ (13)

(5) 炉頂ガス量 = $\sum a_i f_i + \Delta CO + \Delta CO_2 + \Delta H_2$ (14)

(6) 炉頂ガスカロリー



となり、(1)~(16)式に Table 2, Table 3 の数値を代入して計算すれば、各種吹込み操業の効果を評価しうる。

3. 各種燃料吹込み操業の検討

3.1 各種吹込み操業の計算

2.で検討を行なった理論式にしたがつて各種燃料を吹込んだ場合の効果を検討した。その結果を Table 4 に示す。

3.2 各種吹込み操業計算結果の考察

3.2.1 送風温度の効果

送風温度100°C上昇によりコークス比20kg/t-pig程度に評価されているが、操業を円滑に行なうためには羽口先温度一定という条件が必要であり、このためには水蒸気、重油またはCOGなどで熱補償する必要がある。水蒸気で熱補償を行なった場合は case 1 と case 4 の比較でコークス比の低下は13kg/t-pigとなり、7kg/t-pigが水蒸気の添加により消費されていることになる。したがって高温送風を行なう場合には送風温度の効果を上げるのにCOG、重油の吹込みの検討が必要と考えられる。

3.2.2 湿分と送風温度の関係

case 1 と case 4 の比較において送風中湿分の上昇は5.9g/Nm³である。送風温度100°C上昇によりコークス比13kg/t-pig低下となつているので、送風温度と湿分の関係は60°C/g moist/Nm³となり従来の実績とはほぼ一致した値を示している。

3.2.3 重油吹込みの効果

重油吹込みの効果については種々検討されているが、case 1 と case 3 を比較すると、置換率1.12、温度補償+25°C/+10kg-重油となる。

すなわち、重油吹込みにより送風温度の本来の熱量効果が十分に活かされるので、高温送風時においてはさらに重油吹込み量を増やす検討が必要である。

3.2.4 酸素富化の効果

case 4 と case 8 を比較すると、温度補償を水蒸気で行なったような場合には、コークス比の上昇が1%富化当たり10kg、生産性向上+1.2%となり、酸素原価、コークス比上昇などによる鉄鉄原価の上昇を考えると、酸素富化は経済的に好ましい方法でないといえる。しかし、case 7, case 9 のごとく温度補償を重油、COGで行なう場合には考慮する余地を残している。

3.2.5 COG 吹込みの効果

case 1 と case 5 の比較において、水蒸気補償したときに比べてCOG 1Nm³/t-pigの吹込みは0.7kg/Nm³のコークス比低下をもたらすと考えてよい。COGの吹込みは重油の吹込みと同様酸素富化、高温送風操業

のときにその効果が大きくなることは case 9 からうかがわれる。

4. 結 言

種々の燃料吹込みについて理論計算の面から検討を行なった結果、次のような結論をえた。

(1) 各種燃料吹込み操業の計算を簡単に行なうための方式を確立した。

(2) 各種吹込み操業について種々の case を想定して実際計算を行なった結果、ほぼ現在迄の実績と一致した結果をえたので、この計算式のほぼ正しいことが裏付けられた。

(3) 将来の高温送風操業では送風温度の効果を十分にするために、COG の吹込み、重油の多量吹込みを検討する必要があると考えられる。

(4) 酸素富化は不利であり、特に水蒸気添加による温度補償を行なう操業では、その使用は経済的に非常に不利であると考えられる。

(10) ドロマイト添加による高炉脱硫試験

川崎製鉄、千葉製鉄所

吉田 浩・浜田武士・佐々木健二

長井 保・安藤博文・榎谷暢男

The Effect of Dolomite Addition to the Burden on the Disulfurization of Pig Iron in Blast Furnace.

Hiroshi YOSHIDA, Takeshi HAMADA,

Kenji SASAKI, Tamotsu NAGAI,

Hirobumi ANDO and Nobuo TSUCHIYA,

1. 結 言

高炉炉内におけるスラグによる脱硫反応の平衡については、その到達度がかかなり低いことが知られている。この到達度を向上させる手段としてスラグ粘度の改善、特に酸化マグネシウム(MgO)含有量の増大による改善が以前から提唱されており、最近その成果が発表された。

千葉製鉄所においても第3高炉による脱硫の重回帰分析の結果から²⁾³⁾、ドロマイト添加による酸化マグネシウム含有量の増大によつてスラグの性質を改善することを提案した。このドロマイト添加による脱硫試験を千葉第1高炉において1964年9月15日から約4週間にわたつて行ない、脱硫に関して好結果を得たのでその概要を報告する。

Table 1. Diffusion coefficient of sulfur.

Solvent	D(cm ² /sec)	Temp.(°C)
Fe	4.5×10 ⁻⁵	1550
Fe-Csat	3.5×10 ⁻⁵	1550
CaO:50, SiO ₂ :40, Al ₂ O ₃ :10	2.0×10 ⁻⁶	1550
CaO:42, SiO ₂ :38, Al ₂ O ₃ :20	3.9×10 ⁻⁶	1550

2. 試験方法

スラグ-溶鉄間の脱硫反応の反応速度を支配する大きな因子として硫黄原子の拡散が考えられる。Table 1 に硫黄原子の拡散定数を示す⁴⁾。

Table 1 から脱酸反応速度は硫黄原子のスラグ中での拡散によつてかなり大きな影響を受けると判断してよいであろう。現実の脱硫に好結果を得るには化学平衡論的に考えられる脱硫能、すなわち分配係数 $L_s = (S)/[S]$ が大であると同時に反応速度自身が速かでないならば、この反応速度に影響を与える拡散定数を支配する因子の中にスラグ温度とスラグ粘度とが考えられる。

EUCKEN によると⁵⁾⁶⁾、稀薄溶液中を拡散する原子あるいは分子を球状であると仮定すると、Stokes の法則を適用することによつて拡散定数 D に関して(1)式を導くことができる。

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \dots\dots\dots (1)$$

k : ボルツマン定数, T : 絶対温度
 η : 溶媒の粘度, r : 溶質原子 (分子) の半径

(1)式から拡散定数は温度に正比例し、粘度に逆比例することがわかる。ここで、 dt 時間内に低濃度の方向に拡散する溶質量は(2)式によつて表わされるから、

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{AC}{\delta} \dots\dots\dots (2)$$

dm : 拡散する溶質量, dt : 時間
 S : 拡散層面積, AC : 拡散物質の濃度差
 δ : 拡散層の厚さ

Table 2. Operation data.

	8/26~9/14	9/20~10/9 dolomite addition	10/19~10/31
Productivity t/day	1465	1445	1513
Coke rate t/t-pig	0.520	0.530	0.514
Oil rate l/t-pig	49.9	53.6	51.6
Blast volume Nm ³ /min	1565	1542	1545
Blast temperature °C	1020	1019	1019
Blast pressure g/cm ²	993	1199	1154
Flue dust rate kg/t-pig	13.6	17.4	13.3
$\eta_{CO} = CO_2/CO + CO_2$ %	42.4	41.0	40.6
Iron temperature °C	1477	1479	1480
[C] in pig iron %	4.57	4.55	4.54
[Si] in pig iron %	0.71	0.72	0.75
[Mn] in pig iron %	0.69	0.51	0.35
[P] in pig iron %	0.149	0.165	0.166
[S] in pig iron %	0.032	0.021	0.030
(SiO ₂) in slag %	34.9	33.8	35.6
(Al ₂ O ₃) in slag %	17.3	15.9	16.6
(CaO) in slag %	43.5	40.1	43.3
(MgO) in slag %	4.3	10.1	4.5
(S) in slag %	1.11	1.26	1.19
CaO/SiO ₂	1.25	1.19	1.22
CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0.916	1.008	0.916
Slag volume t/t-pig	0.326	0.323	0.292
Slag viscosity poise	3.7	3.0	3.9
$L_s = (S)/[S]$	34.7	60.0	39.7
Charged sulfur kg/t-pig	3.85	4.34	4.11
Charged lime stone kg/t-pig	166	60	125
Charged dolomite kg/t-pig	0	120	0

(1), (2)両式から(3)式を得る。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k \cdot T \cdot S \cdot AC}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \delta} \dots\dots\dots (3)$$

(3)式によつて低濃度方向に拡散によつて移動する量は明らかに温度と粘度の影響を受け、したがつて、高炉内での脱硫の達成率を向上させるためには、スラグ温度を上昇させ、スラグ粘度を低下させる必要がある。

千葉第1高炉の1964年7月におけるスラグ成分は代表4成分系で考えると、SiO₂: 34.1%, Al₂O₃: 18.0%, CaO: 43.5%, MgO: 4.4% であつた。この成分から J. S. MACHIN らのデータ⁷⁾を用いて粘度を評価すると約 4 poise (at 1500°C) であつた。しかし、スラグ粘度に関しては脱酸の観点から、1500°C で、3~3.5 poise 以下が良いとされている⁸⁾。そこでドロマイトによる MgO 添加でスラグ粘度の低下をはかつた。SiO₂/Al₂O₃=2 のスラグ中の MgO 含有量は McCaffery のデータ⁹⁾より 10% 前後がスラグ粘度の面から望ましいと考えられるので、次のようなスラグ組成になるように計画した。すなわち、

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	粘度 (poise)
32%	16%	42%	10%	3 (at 1500°C)

実施方法の予定としては、スラグ比約 6% 増加、(MgO)/(CaO+MgO+SiO₂+Al₂O₃)=0.10 を目標として、石灰石を減少させドロマイト添加を行なつていつたが、炉況変化に対処する必要からスラグ成分に多少の変動が見られた。

3. 試験結果

解析にあつてデータを採取した期間は次の3期間とした。すなわち、ドロマイト添加操業期間および比較期間としてのドロマイト添加前後2期間である。なお、休風の行なわれた日はデータから削除した。試験結果としての期間毎の操業データを Table 2 に一括する。

ただし、スラグ中の SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO の値はスラグが代表4成分系からなつていると仮定した場合の換算値である。

4. 考察

本試験の主目的であつた脱硫に関しては粘度を低下させた効果は明瞭に現われた。すなわち、Table 2 から明らかなように銑鉄中[S]は 0.031% から 0.021% に低下し、さらに、硫黄原子のスラグおよび銑鉄への分配比 $L_s = (S)/[S]$ は約 1.5 倍から 2 倍となつた。したがつて、脱硫率は非常に向上した。化学平衡論的に考えられた硫黄分配係数 L_s には種々の式が提出されているが、M. R. KALY-ANRAM によると(4)式によつて表わされる。

$$\log L_s = 1.3B + \log f_s - 0.43 \dots\dots (4)$$

$$B = \frac{(CaO) + 0.7(MgO)}{0.93(SiO_2) + 0.18(Al_2O_3)}$$

$$\log f_s = 0.12[\%C] + 0.45[\%P] + 0.066[\%Si] - 0.025[\%Mn]$$

(4)式を用いて L_s° を計算し、3期間における平衡への到達度 r (%) を

$$r = (L_s/L_s^\circ) \times 100 \dots \dots \dots (5)$$

(5)式によつて検討した結果を Table 3 にかかげる。

Table 3 より平衡への到達度に関しても MgO 含有量を増大させて粘度を低下させた場合が最も効果的である。ドロマイト添加によりスラグ性質を改善することが脱硫に関して好結果を得ることは明瞭となつた。しかしこれと同時にドロマイト添加の生産性に与える影響を知る必要がある。Table 2 における出鉄量の差は各期間での装入鉄石内容の変更を考慮しなければ十分な説明はできない。

Table 4 に3期間の装入物内容、Table 5 に均鉄内容

Table 3. The degree of attainment of equilibrium.

Period	log f_s	B	log L_s°	L_s°	L_s	r %
8/26~9/14	0.584	1.310	1.860	72.4	34.7	48
9/20~10/9	0.587	1.376	1.946	88.3	60.0	68
10/19~10/31	0.592	1.288	1.836	68.6	39.7	58

Table 4. Charged ores in three period.

	8/26~9/14	9/20~10/9	10/19~10/31
Pellet A	30.6%	1.6%	0 %
Pellet B	24.1	34.3	27.4
Pellet C	0	8.8	9.8
Sinter A	0	0	7.4
Sinter B	8.2	10.3	9.1
Bedding ore A	22.4	0	0
Bedding ore B	11.0	14.3	0
Bedding ore C	0	19.0	0
Bedding ore D	0	0	35.0
Dungun	3.7	8.9	8.4
Chile(algarrobo)	0	2.7	0
Chile(santafe)	0	0	3.1

Table 5. Blending ratio in bedding ore.

	Bedding ore A	Bedding ore B	Bedding ore C	Bedding ore D
Chile (el romeral)	17.3%	17.3%	— %	— %
Chile (algarrobo)	10.0	7.0	17.0	14.3
Chile (santafe)	13.1	14.1	13.1	14.3
South Africa	13.3	10.1	11.2	6.3
Sandur	—	—	6.1	7.0
Rompin	—	14.1	17.3	8.0
Jorak	—	—	—	9.1
Nevada	—	—	9.9	5.9
Temangan	7.8	—	—	6.9
Rhodesia	—	6.0	—	7.2
Goa	7.0	—	5.7	—
Dungun	9.8	11.0	—	—
Sibuguey	—	—	9.9	—
Korea (Bukkin)	8.1	—	—	11.3
Korea (Bunkei)	—	6.0	5.8	—
Eagle Mountain	7.0	—	—	—

を一括してかかげる。

ただし、Table 5 には配合割合が 5% を越えるものだけをかかげた。本講演大会の別報にも示すように鉄石を還元する際の所要熱量は出鉄量に大きな影響を与えらる。したがつて、自溶性、かつ還元性の良好な高塩基度焼結鉄の配合割合が高い第3期は当然出鉄量の増大が考えられるので考察の対象から除外すべきである。第1期と第2期の出鉄量の差の原因は装入物の還元性状によるものと推定した。Table 2 中の第2期において風圧が上昇し、ダスト比が増加している点は装入物のシャフト上部での還元崩壊を暗示する。この風圧上昇から送風量に制限を受け出鉄量減少が現われたものと推測して還元崩壊テストを各種鉄石について行なつてみた。実験条件は次の通りである。用いた装置は Linder 試験装置である。

温度: 600°C

試料粒径: 20~25mm

試料重量: 1000g

還元ガス: 33±1%CO, 20l/min

還元時間: 60min

バレル回転数: 20 r. p. m.

その結果、粒度分析試験での -1 mm% が 5% 以上である塊鉄石の合計が全鉄石中にしめる割合は第1期で 26%、第2

期で 35% であつた。さらに第2期におけるペレット B の冷間強度が通常と比較してかなり低下していた。以上の点から第2期においては崩壊性の大きい鉄石が装入され、これが出鉄減に結びつたと結論した。ドロマイトのか焼中での粉化も考えられるが、テストの結果石灰石と変らないことが判明し、ドロマイトの粉化の影響はないとした。したがつて、装入鉄石に変更がない、あるいは還元性状に相違がないとすれば、ドロマイトの出鉄量に与える影響はほとんどないと推定される。

コークス比の増大は Table 2 のデータから説明することは幾分困難であるが、第1に第1期および第2期でのスラグ比の値が同一であることは、スラグ比の増加をみこんでドロマイトを添加したことから考えても疑問が

ある。

したがって、計算でスラグ比を求めた結果、第 1 期では 0.300 t/t-pig、第 2 期では 0.317 t/t-pig あつた。このスラグ比の増加がコークス比増大の一原因であるが、他の原因として次の点が考えられる。すなわち、第 2 期に崩壊性の大きい鉍石が装入されたことである。シャフト上部における鉍石の還元崩壊はガスの流通分布を変化させ炉内還元状況を悪化させる。Table 2 の第 1 期および第 2 期における η_{CO} の相違を見ればこの点は明らかである。炉内還元状況の悪化は当然コークス比増大に結びつく。これがコークス比増大の第 2 の原因の推定であるが、この他に出銑減による銑鉄トン当りの炉体熱損失の増大、炭酸塩分解の必要熱量の増加などが原因している。

ドロマイト使用の問題であるが、これは特に Al_2O_3 の含有量の高い場合および低スラグ量の場合に有効であると考えられる。しかし、 Al_2O_3 含有量が高い場合の対策として次の手段も考慮する必要がある。すなわち SiO_2 有含量の高い鉍石をシリカ源として添加し、スラグ量を増加させつつ Al_2O_3 含有量の低下をはかることである。以上のどちらを採用するかは添加物質の入手の難易、価格、脱硫効果、生産性に与える影響などの諸点を考慮した上での経済性から判断すべき問題である。

5. 結 言

- 1) スラグ中の MgO% を 10% 程度に増加させることによつて、スラグ粘度が低下して脱硫反応の平衡への到達度が向上した。
- 2) データ上ではドロマイト添加操業期間で出銑量の低下がみられたが、この原因は装入鉍石の還元性状に帰すべきものと考えられ、ドロマイトの影響はほとんどないものと推定される。出銑量減少は風圧上昇による送風量の制限に起因する。
- 3) コークス比の増大はスラグ比の増加、鉍石還元崩壊による炉況の悪化、銑鉄トン当りの炉体熱損失の増加、炭酸塩分解熱の増加などによる。したがつて、ドロマイト添加によつてある程度のコークス比増大が現われる。
- 4) ドロマイト添加による炉内脱硫は炉前脱硫などのように人手を必要としないことなどから、 Al_2O_3 含有量がかなり高く、かつ低スラグ量の場合には有効な脱硫手段になると考えられる。

文 献

- 1) A. L. GALATONOV: *Stal in English*, 14(1964) p. 425
- 2) 第23回製鉄部会資料, (昭和39年), 銑 23-8-II-2
- 3) 佐々木, 安藤他: *鉄と鋼*, 50 (1964) 11, p.1611
- 4) 川合, 大谷: *日曹製鋼技報*, 2 (1962), p. 64
- 5) EUCKEN: *Lehrbuch d. chem. Physik*, (1930), p. 529
- 6) 沢村: *理論鉄冶金学*(昭和30年), p. 397
- 7) J. S. MACHIN et al: *J. Am. Ceram. Soc.*, 35 (1952), p. 322
- 8) I. KULIKOV: *Stal in English*, 11 (1961), p.798
- 9) R. McCaffery et. al: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 100 (1932), p. 122
- 10) M. R. KALYANRAN et al.: *J. Iron & Steel Inst. (U. K.)*, 195 (1960), p. 58

(11) 高炉における K, Na, Zn の蒸発について

(溶鉍炉の棚に関する研究—Ⅳ)

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 児 玉 惟 孝

八幡製造所 斧 勝 也

技術研究所

○堀尾 竹弘・高橋 良輔

On Vaporization of Potassium, Sodium, and Zinc in the Blast Furnace.

(Studies on hanging in a blast furnace IV)

Dr. Koretaka KODAMA, Katsuya ONO,

Takehiro HORIO and Ryousuke TAKAHASHI.

1. 緒 言

高炉吹卸後の炉体解体時、シャフト部にかなり強固な付着物が存在することがよく知られている。その中に K, Na, Zn が多く含有されており、付着物の生成とこれらの間になんらかの関係が存在することが推定されている。この強固な付着物が生成すれば、棚吊りが生じやすくなることはその構造上明らかである。さらに、これはシャフト部の有効断面積を縮少し、高炉の生産性の低下をまねくことは容易に推定される。吹卸後の炉体各部における K, Na, Zn の調査は数多く行なわれているが、これらの蒸発に関する資料は熱化学的データの他には少ない。そこで、高炉炉内におけるこれら K, Na, Zn の挙動の解明に資するため、それらの蒸発しやすさ、蒸発機構に関する実験を試み、これまでの解体後の炉体調査結果とあわせて、付着物の生成について検討した。

2. 実験装置

実験装置の概約を Fig. 1 に示す。加熱炉には 35kVA タンマン炉を使用した。試料を入れるルツボは黒鉛製で内径 45mm φ、深さ 300mm である。試料の量は 400g でルツボ内での充填層高さは約 80mm である。測温用熱電対は試料内の中心部に挿入されている。これに使用された保護管は外側が黒鉛、内側が高アルミナの 2 重管である。熱電対は白金-白金ロジウムである。実験はシリカゲル、濃硫酸で脱水したアルゴン・ガスを通し、アルゴン雰囲気で行なつた。排ガスは凝縮器にて冷却後アスピレーターで吸引した。また、ルツボの上部には水冷された蒸発物捕集キャップが装着されている。

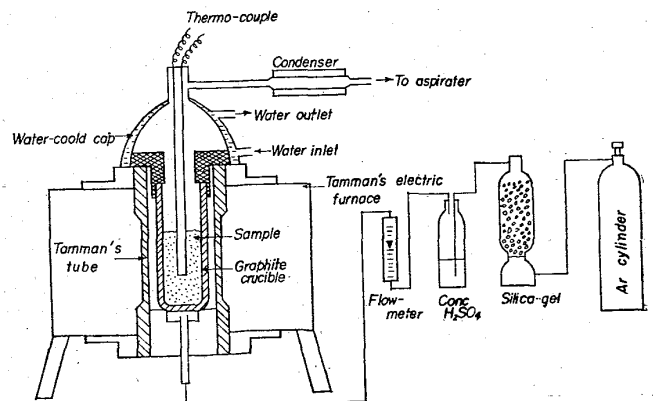


Fig. 1. Experimental apparatus.