

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  $\eta_{CO}$  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、この他に出銹減による銹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銹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。出銹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、銹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), 銹 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  $\phi$ 、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。

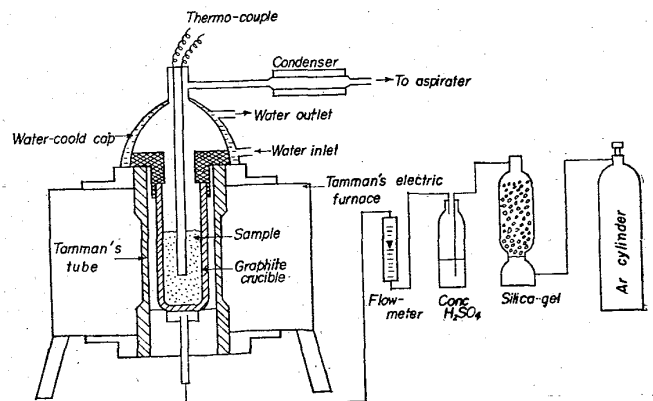


Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 実 験 方 法

ベース・スラグとして試薬一級品の無水珪酸，沈降性炭酸カルシューム，酸化アルミニウム，酸化マグネシュームを適宜配合し，高周波溶解炉でいつたん溶解したものを用いた。その成分は SiO<sub>2</sub> 34・80%，CaO 44・20%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17・44%，MgO 3・48%，CaO/SiO<sub>2</sub> 1・27 である。また，アルカリ，および亜鉛としては分析用高純度炭酸カリウム，炭酸ナトリウム，酸化亜鉛を使用した。高炉に装入される鉱石中のこれらの形体については銘柄により異なり，また量的にも極くわずかなため，明らかでなく，本実験ではKおよびNaは炭酸塩で，またZnは酸化物の形で使用した。

まず，細かく砕いたベース・スラグと K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，ZnO を混合し，黒鉛ルツボに装入する。これら添加剤の配合割合は K<sub>2</sub>O，Na<sub>2</sub>O，ZnO としてそれぞれ 5% ずつ添加した。そして，アルゴンガスを通じながら所定温度に昇温し 30min 間保定し，捕集キャップに付着し

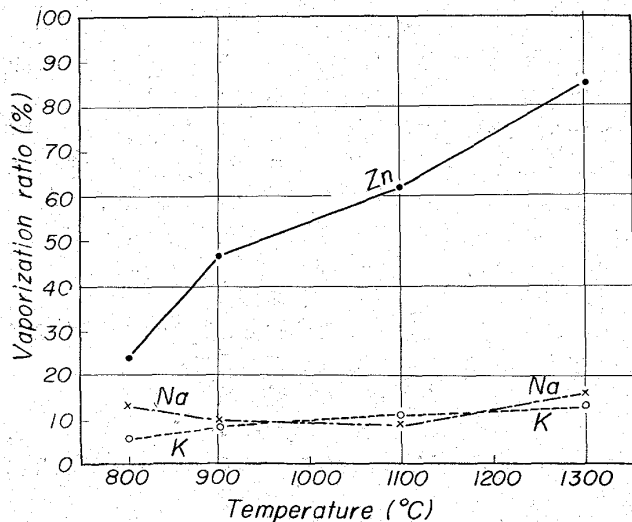


Fig. 2. Relation between temperature and vaporization ratio.

た蒸発物の量，実験前後の成分，排ガスの成分を測定した。また，蒸発物の捕集量を多くするため，アスピレーターでガスを吸引した。

4. 実 験 結 果

温度を 800, 900, 1100, 1300°C とかえて，K, Na, Zn の蒸発率を測定した結果を Fig. 2 に示す。縦軸の蒸発率は実験前後の組成変成から次式により計算した。

$$\text{蒸発率}(\%) = (1 - W_A/W_B) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ただし，

W<sub>A</sub>: 実験後の試料中の K, Na, Zn (%)

W<sub>B</sub>: 実験前の試料中の " " "

この図から明らかなようにこの三者のうち，Zn の蒸発が著しいことがわかる。この蒸発は 800°C 以下からはじまり，温度の上昇とともに増加し，1300°C では 85% が蒸発することが確められた。

一方，K, Na の蒸発は Zn に比較して少なく，1300°C でいずれも約 15% 程度であった。また，これらの蒸発量におよぼす温度の影響は 800~1300°C では少ない。

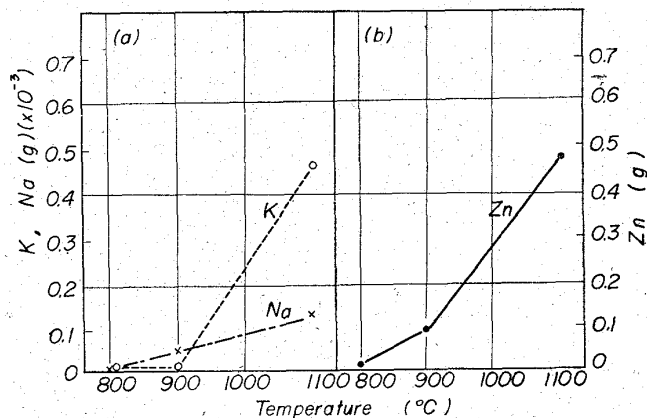


Fig. 3. Relation between temperature and condensed materials on water-cooled cap.

Table 1. Properties of potassium, sodium, zinc and their compounds.

	Specific gravity	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Reduction temp. by carbon* (°C)	Dissociation pressure (mmHg)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.428	891	—	—	8.3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.533	851	—	—	19.0
K <sub>2</sub> O	2.32	Dissociating at 350°C		> 850	—
Na <sub>2</sub> O	2.27	Sublimating at 1275°C		> 1050	—
ZnO	5.47	> 1800	—	> 950	—
K	0.86	63.5	760	—	—
Na	0.971	97.5	880	—	—
Z	7.14	419.5	907	—	—

\* Presumed by change of free energy

次に実験後、水冷捕集キャップに付着している物質を化学分析し、それよりの蒸発量と温度との関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。この場合、排ガスに持ち去られるものもあり、捕集された量は少ないが、各温度における蒸発量の相対的な関係は上述の結果と同じ傾向を示した。すなわち、Zn の付着量は他の K, Na に比べ圧倒的に多い。

5. 考 察

5.1 蒸発機構について

今回実験の対象とした K, Na, Zn 化合物の諸性質を Table 1 にまとめた。

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の分解は解離圧から明らかなように、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の方が高い。しかし、いずれも CaCO<sub>3</sub> が約 900°C で 760mmHg であるのに比べてかなり低く、分解しにくい、また、Table 1 の諸性質から推定すると、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の蒸発は次のように考えられる。

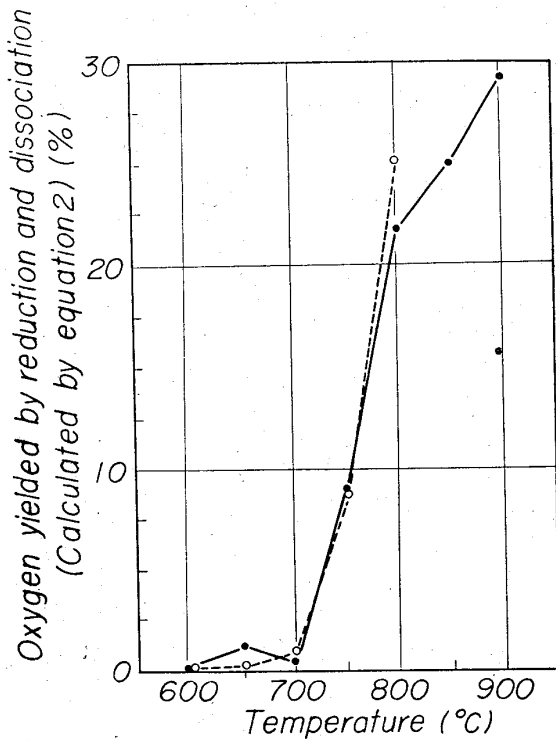
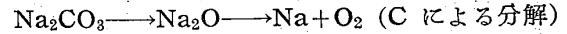
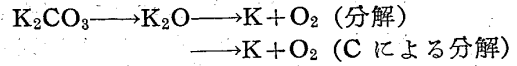


Fig. 4. Relation between temperature and oxygen yielded by reduction and dissociation.



また、ZnO はその融点が高いことから主として C により還元されて生成する単体の蒸発の形態をとるものと推定される。もし、K, Na, Zn の単体が生成すれば、それらの沸点から考えて蒸発しやすいものと推定され、生成と同時に蒸発するものと考えられる。

これらの量的な関係は本実験の結果から Zn が K, Na に比べ非常に多いことが明らかとなった。

次に、K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, ZnO の還元蒸発を確認するため、排ガスの分析を行なった。この実験では空気の混入による誤差を最少限にとどめるため、アスピレーターの吸引は中止した。実験の結果を Fig. 4 に示す。縦軸の生成 O<sub>2</sub> 量は次のように計算した。

- 排ガス中に入る O<sub>2</sub> 源として次のものが考えられる。
- (1) 黒鉛ルツボの燃焼による CO または CO<sub>2</sub> 中の O<sub>2</sub>
  - (2) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> など炭酸塩の分解によつて生ずる CO または CO<sub>2</sub> 中の O<sub>2</sub>
  - (3) 還元によつて生成する CO または CO<sub>2</sub> 中の O<sub>2</sub>
  - (4) 空気から入った未反応の O<sub>2</sub>
  - (5) K<sub>2</sub>O の分解によつて生ずる O<sub>2</sub>
  - (6) 空気中の水蒸気の分解によつて生ずる O<sub>2</sub>

このうち(1)と(4)は排ガス中の N<sub>2</sub> から、また、(6)は H<sub>2</sub> から推定できる。すなわち、生成 O<sub>2</sub> 量は次式のようなになる。

$$\text{生成 O}_2 \text{ 量} = (\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{CO} + \text{O}_2) - (\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{0.21}{0.79}\text{N}_2) \dots (2)$$

この生成 O<sub>2</sub> 量は(2)(3)(5)の合計である。しかし、これまでの実験結果から K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O が分解および還元される量は ZnO に比べ少ない。したがつてこの生成 O<sub>2</sub> 量の大半は ZnO の還元によつて生じた O<sub>2</sub> とみなすことができる。2 回くりかえし、両者の結果はほぼ一致した。この図から、生成 O<sub>2</sub> 量は温度の上昇とともに増加することがわかり、還元は 750°C からはじまることが明らかとなった。また、上述のように保護管の表面に Zn の蒸着もみられることから ZnO の還元が進行していることが推定された。

5.2 高炉の付着物との関係

高炉吹卸後の炉体解体時における炉壁付着物の成分については、これまで多くの報告があるが、それらによる

Table 2. Potassium, sodium, and zinc contents in blast furnace burden.

	Srimedan	Kepong	Ipoh (1)	Ipoh (2)	Dungum	Tambun	GW sinter
Zn	0.001	0.006	0.005	0.001	0.002	0.002	0.062
K <sub>2</sub> O	0.175	0.020	0.020	0.095	0.070	0.105	0.175
Na <sub>2</sub> O	0.035	0.040	0.053	0.073	0.065	0.063	0.083
	Goa	India	Peru	Chile	Nimpkish	Africa	DL sinter
Zn	0.005	0.007	0.002	0.038	0.009	0.001	0.130
K <sub>2</sub> O	0.058	0.045	0.245	0.070	0.120	0.095	0.135
Na <sub>2</sub> O	0.033	0.048	0.180	0.090	0.014	0.053	0.133

と、Zn はシャフト中部に多く認められている。一方、K は一般にシャフト下部からボッシュ部にかけて広く分布し、その量は Zn とともに多い。また、Na は K とほぼ同様な分布を示すが、その量は一般に少ない。

高炉に使用される装入物中の Zn, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O 含有量の 1 例は Table 2 に示したごとくで一般に K が最も多く、ついで Na, Zn の順に少ない。解体高炉の調査結果では Zn が最も多いが、これは装入物中の Zn 含有量は少ないにもかかわらず、本実験結果から明らかにされたように非常に、蒸発しやすいために、炉内で蒸発、付着が行なわれているものと思われる。また高炉内での付着量の多少は、それが鉱石中に存在している形体、付着物中の存在形体、およびそれぞれの形体における親和力の強さにも関係があると思われるが、それらについてはまだ十分に明らかにされていない。Zn に関しては 800°C 位で Zn-aluminate および Zn-silicate をつくるといふ報告があり、また K に関しては当社の研究において kalsilite (K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), leucite (K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>), sanidine (K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>) が同定されている。

高炉炉内の付着物生成の防止対策は現状では決め手はなく、装入鉱石中のこれらの含有量の管理、およびクリーニング操業による他はなく、今後の研究課題として残される。

6. 結 言

600°~1300°C における K, Na, Zn の蒸発に関する実験を行ない次の結果を得た。

- (1) Zn の蒸発は K, Na のそれに比べて著しく多く、750°C 付近からはじまり、温度の上昇とともに増加する。
- (2) K, Na の蒸発は本実験の温度範囲ではごく少ない。
- (3) 熱化学的性質から、いずれも還元 (K<sub>2</sub>O は分解も考えられる) によるものが多いと推定されるが、それが実験的にも確かめられた。
- (4) 高炉原料中の Zn は K, Na に比べて一般に少ない。一方解体高炉の調査結果では K と同様に多い。これは本実験で確かめられたように Zn が非常に蒸発しやすいためと思われる。

(12) 溶鉱炉における R. I. の利用

富士製鉄, 広畑製鉄所研究所

工博 宮川一男・一色 久・○三島 勇

Use of R. I. Tracer in Blast Furnace Operations.

Dr. Kazuo MIYAGAWA, Hisashi ISSHIKI and Isamu MISHIMA.

1. 緒 言

溶鉱炉の寿命は、主として炉底レンガの侵食状況によつて決定され、できるだけこの寿命をひきのばすために炉底に R. I. などを埋めこんで侵食状況を測定した報告などがあるが、当所においては R. I. 稀釈分析法を応用した残銑量を測定し、炉底レンガの侵食度を推定している。たまたま第 2 溶鉱炉が昭和 39 年 5 月に改修に入つたので、あらかじめ上記の方法で炉底侵食度を推定し改修作業に供したが、この推定値と実際の侵食度とはかなりの一致をみたので報告する。

さらに、第 1, 第 3 溶鉱炉の残銑量および溶鉱炉装入物降下時間ならびに湯溜り部における溶銑の挙動などについて R. I. を利用した一連の試験を行なつてきたのでその結果を報告する。

2. 残銑量測定試験

溶鉱炉の寿命は、炉底の侵食状況によつて決定され、したがつて改修前における累積出銑量と残銑量との関係を定量化すれば炉底侵食度の測定が可能になる。しかし従来、炉底の侵食状況の測定は炉内に関することだけに、適当な測定方法がなく、炉底に R. I. とか熱電対を埋めこんで推定する以外の方法はとられていなかった。

この残銑量の測定について、林らによつて R. I. の稀釈分析法を応用した方法が報告されているが、筆者らは林らの方法に若干の検討を加えて準用し、炉底侵食状況の推定に役立たせている。

2-1 測定原理

今、残銑量を  $w_0(t)$  とすれば、R. I. の稀釈分析法によつて第 1 式が成立する。

$$I_m \cdot w_0 = \sum_{i=m+1}^{\infty} I_i \cdot W_i \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $I_m$ : 基準出銑の最終サンプルの放射能 (C. P.

Table 1. Testing results of measuring residual molten pig iron in the hearth.

No.	Date	B.F. No.	Used R. I. (mc)	Average amount of pig iron tapped (t)	Amount of residual pig iron (t)	
					According to formula-1	According to formula-2
1	Sept., 1964	No. 1	<sup>60</sup> Co 2.5	236	114	206, 97
2	Oct., 1964	No. 1	<sup>198</sup> Au 45	222	123	118, 126
3	Jan., 1965	No. 1	<sup>198</sup> Au 25	218	121	109, 94
4	Febr., 1965	No. 1	<sup>198</sup> Au 10	223	129	206, 52
5	Apr., 1962	No. 2	<sup>60</sup> Co 5	211	128	82, 52
6	July., 1962	No. 2	<sup>60</sup> Co 3	237	130	175
7	Apr., 1964	No. 2	<sup>60</sup> Co 3	241	152	430, 320
8	Sept., 1964	No. 2	<sup>60</sup> Co 2.5	236	85	63
9	" "	No. 2	<sup>60</sup> Co 2.5	246	87	95
10	Febr., 1962	No. 3	<sup>60</sup> Co 3	310	87	130, 86
11	Nov., 1964	No. 3	<sup>60</sup> Co 3	286	126	119, 46