

Fig. 5. Relation between top gas pressure and calculated functional void volume by packed column theory.

するから、送風量を一定のまま炉頂圧を高めれば、圧増加に反比例して  $u$  は小さくなり、同一送風量でも粒子は浮遊せず Channeling はおこり難くなる。このことから炉頂圧増加の効果は Channeling の防止にあると考えたと前記の諸測定、検討結果はすべて説明できる。すなわち Channeling が防がれれば炉内の選択的なガスの流れは均一化するためガス混合は改善され今までガスの流れにくかった部分までガスが行きわたるので通路面積が増大してガス速度は単なる圧増加に相当する以上に低下する。これはまた実質的な空隙率の増大と、接触面積の増大にもとづく流体摩擦係数の増加となつてあらわれてくる。このようなガス分布の改善、ガス固体間の接触向上は、当然熱交換とガス還元反応を促進しガス利用率を高めるから、コークス比の低下が可能となり、炉況も安定するものと考えられる。

なお充填塔圧損失の計算式を用いて炉内空隙率を計算する<sup>3)</sup>と、Fig. 5 のように炉頂圧を高めるほど空隙率が小さくなるという不合理な結果を生じるが、これは炉頂圧を加えても炉内のガス流は変化しないとして  $f$  を一定にとるためである。したがって高圧高炉の操業解析に充填塔圧損理論を適用するときは十分な注意が必要であると考えられる。

### 6. 結 言

室蘭第3高炉において、0.2, 0.5, 0.8 kg/cm<sup>2</sup> の各炉頂圧下で羽口から <sup>222</sup>Rn を打込み、炉頂ガス中の放射能強度を連続的に測定して、炉頂圧の変化による炉内ガス速度ならびに分布の変化を調べたところ、出洋中、出銃中はガス流の乱れが激しく一定した関係が見出しがたかつたが、平常時の測定から次のことがわかつた。

1. 高炉内のガスは垂直方向にはよく混合されているが、水平方向にはそれほどよく混合されず、大体まつすぐに上昇している。炉頂圧を高めると混合は促進され、より完全混合流れに近づく、
2. ガス流速は炉頂圧を高めるほど小さくなり、かつ圧増加による密度上昇相当分以上に低下する。
3. 圧損失は逆にガス速度の低下相当分ほどは減少しない。
4. 実質的な空隙率と流体摩擦係数が増大する。

このような現象はいずれも高炉内で Channeling がおこっており、炉頂圧を高めるとガス流速が小さくなるので Channeling が防がれるとして説明される。した

がつて炉頂圧付加の効果はガス速度の低下による Channeling の防止にあり、これにより炉内ガス流が平均化、安定化し、ガスと装入物間の接触が改善されて熱交換、ガス還元反応が促進され、コークス比の低下、炉況の安定化が達成されるものと考えられる。

### 文 献

- 1) 山田, 竹川, 永井, 野崎: 鉄と鋼, 50 (1964)11, p. 1599
- 2) S. ERGUN: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 89
- 3) M. HANSEN: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 151

## (47) 高炉スラグの粘性について

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 中谷 文忠・○羽田野道春

On the Viscosity of Blast-Furnace Slag.

Dr. Fumitada NAKATANI and Michiharu HATANO.

### 1. 結 言

最近、珪酸塩スラグについては物性的な立場から、幾多の論文が発表されている。なかでも電気化学的な研究および粘性の研究は、それぞれ活量計算や熔融珪酸塩の構造決定に一段とすぐれた成果を挙げている。

粘性の熔融スラグに対する意義は理論上および実用上きわめて大きい。たとえば耐火物のスラグによる侵食、脱硫反応の速度におよぼす影響、スラグの構造上の問題、あるいは出洋作業におよぼす影響などいずれも粘性が関与する問題である。そこでわれわれはスラグの基礎系である CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系に関して、回転式粘度計を使用して粘度測定を行なつた。特に高炉の酸性操業、砂鉄使用操業、または高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 操業など、高粘性滓が生成される場合の対策として食塩吹込みが考えられるので、三元系スラグの粘性に対する NaCl の効果を検討した。

### 2. 実 験 装 置

実験装置は、回転円筒体の粘性物質によつて生じるトルクを自動的に測定するもので、Gebrüder Haake 社の (Rotovisko) を用いた。加熱は 40 kvA タンマン炉によつた。外観を Fig. 1 に示す。

測定方法は、一定組成に配合された粉末試料をあらかじめ黒鉛ルッポで熔融した後、黒鉛回転体を 10 cm の深さまで浸漬して、いろいろの回転速度で回転させる。その回転によつて生じる粘性抵抗を電気的に検出し、相対的な値 (S 値) として測定する。S 値は、あらかじめ粘性が既知のグリセリンによつて常数を定めることができるので、これを用いてポアズ単位の粘性値に換算する。

### 3. 実 験 結 果

Fig. 2 は CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系状態図<sup>1)</sup>上に等粘性曲線を書き加えたものである。ここでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の効果を端的に知るために、なるべく高温の 1650°C におけるデータをプロットした。

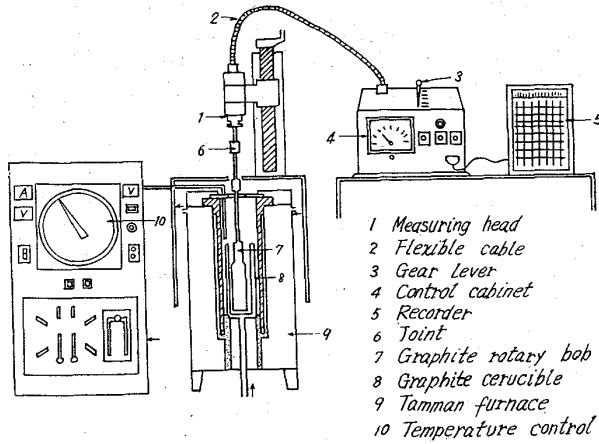


Fig. 1. Apparatus for measuring slag viscosity.

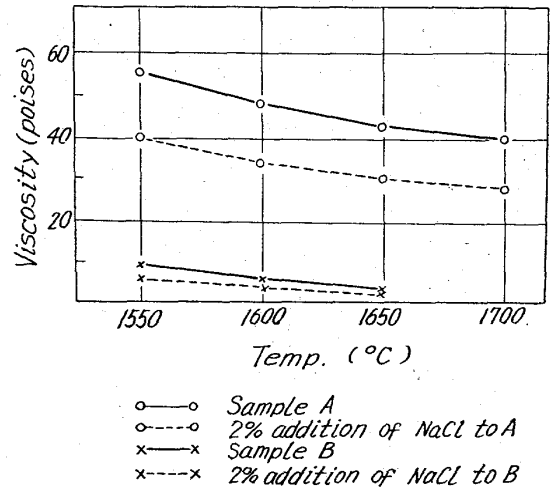


Fig. 3. Effect of NaCl addition on slag viscosity.

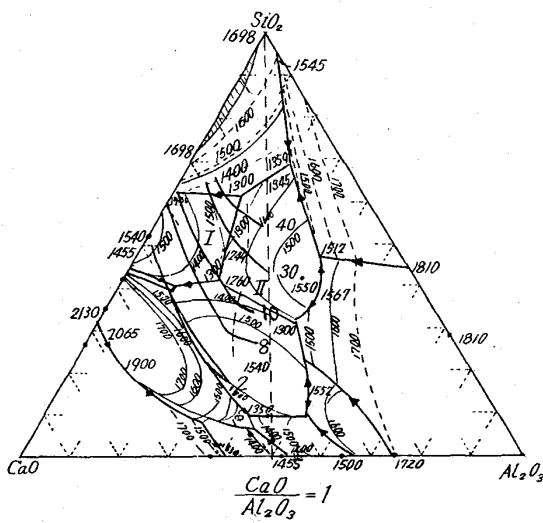


Fig. 2. Iso-viscosity lines for 1650°C. Compositions are given in mole %.

さらに粘性に対するアルカリ添加の影響を検討するために、試料AおよびBに、おのおの NaCl 2% を加えて粘性の変化を測定した。結果は Fig. 3 に示すように、いずれも粘性の低下をみた。

試料AおよびBの化学組成、塩基度、融点、粘性を、Table 1 に示す。

#### 4. 考 察

##### 4.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響

Al<sup>3+</sup> はイオン半径の中間的性質のために両性的に挙動し、4配位と6配位の両方を取り得る。Al<sup>3+</sup> が、SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> の4面体構造に次いで比較的安定な4配位、すなわち AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> の4面体構造を形成するためには、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系において形式的に次の同置換を行なっていると考えるよい。

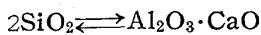


Table 1. Chemical Compositions, melting point and viscosity of sample A and B.

	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	Melting point (°C)	Viscosity (poises)
Sample A	25.5	15.0	59.5	0.43	1260	42.0
Sample B	46.8	15.0	38.2	1.22	1380	5.0

すなわち、CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 のとき、Al<sup>3+</sup> は4面体構造を取り、強固に結合する<sup>2)</sup>。Fig. 2 中、点線は CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 の線を示し、この線上では CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 の比に対して過剰の Ca<sup>++</sup> イオンなしに AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> が作られ、SiO<sub>2</sub> 一定の場合、最も強固な結合を形成する。したがってこの線の左側では過剰の Ca<sup>++</sup> イオンがこの結合を分離させ、粘性を低める作用をする。すなわち逆にいえば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が増加するにしたがって粘性は増大すると考えられる。Fig. 2 の実験結果はこれを証明している。

さらに一定の塩基度 (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.22) で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を増大した場合の粘性の変化を Fig. 4 に示した。この実際操作に近い塩基度では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25% までは粘性が急増するが、それ以上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が増加すると、逆にやや減少する傾向が見られる。

これを拡張し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 端から等塩基度直線群を引き、

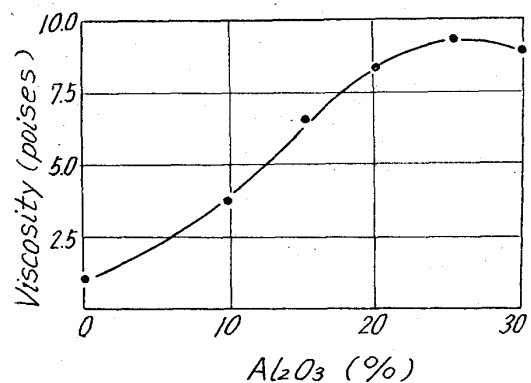


Fig. 4. Variation of viscosity with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at constant basicity CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.22.

等粘性曲線に対する接点群を求めると、だいたい Fig. 2 中の鎖線のようになる。この鎖線の左側(I)領域は、等塩基度線上で  $Al_2O_3$  が増大すると等粘性曲線の低い方から高い方へ横切り、 $Al_2O_3$  が粘性を高める領域であることを示している。右側の(II)領域は逆に粘性を低める範囲である。

普通操業で塩基度 1.2 附近と仮定すると、Fig. 4 でも示したように Fig. 2 の(I)-(II)境界線はだいたい  $Al_2O_3$  25% の線と交叉する。普通操業では  $Al_2O_3$  25% 以上になることはほとんどないので、全体の化学組成としては(I)領域に属し、したがって粘性の立場からすると、 $Al_2O_3$  は一般に悪影響をもたらす。ことに  $Al_2O_3$  10~15% の範囲で最も粘性の上昇率 ( $Al_2O_3$  成分の変化に対する粘性) 変化率が高いのは注目に値する。

$Al_2O_3$  は脱硫率に対して悪影響がある<sup>3)</sup>といわれているが、これは  $Al_2O_3$  成分の増大による CaO 活量の低下とともに、粘性の上昇にともなう脱硫反応速度の低下が原因になると考えられる。

4.2 融点と粘性の関係

Table 1 から明らかなように、試料 A (酸性スラグ)の方が試料 B (塩基性スラグ)より低融点であるにもかかわらず、粘性は約 8 倍に上昇している。これはスラグの粘性が、融点の近傍を除いて非常に“Structure-Sensitive”であることを示している。すなわち、酸性領域では  $SiO_2$  の三次元網目構造により近い構造をとり、-Si-O-Si-結合の断点が少ない。塩基性領域ではこの結合の間に  $Ca^{++}$  イオンがより多く侵入し、-O-Ca-O-結合が -O-Si-O-結合より弱いため切断点を作る。したがって流動単位が小さくなり粘性は低下すると考えられる。このことから高炉スラグの物性を評価する場合、融点の低下は必ずしも粘性の低下を意味しないので、両者をあわせ考慮する必要がある。

4.3 NaCl 添加の影響

特殊な高炉操業において、とくにスラグ粘性を高める傾向にあるのは、高  $TiO_2$  操業、酸性操業、高  $Al_2O_3$  操業およびこれらの組合せが考えられる。

これらの諸操業にはいろいろの弊害もあるが、高粘性という点に限れば、その対策はアルカリ添加によつて解決できるかも知れない。

この実験ではアルカリ源として NaCl を試料 A, B, に各 2% 添加して、Fig. 3 に示した結果を得た。

いずれも粘性を低下させる傾向にあるが、酸性試料 A (塩基度  $CaO/SiO_2=0.43$ ) において粘性の低下が、より著しい。これは  $CaO-SiO_2$  二元系の粘性データからもわかるように、成分変化に対する粘性変化率が酸性領域においてより大きい、すなわち陽イオンの添加により  $SiO_2$  の三次元網目構造の“damaging”が、酸性側において、より早く進行することを示している。

さらに  $Ca^{++}$  イオンよりも  $Na^+$  イオンの方が“damaging effect”の大であることは、K. Endell et al. により次のように説明されている。すなわち、Fig. 5 のごとく、 $Na^+$  には  $Ca^{++}$  のような“橋渡し作用”がないので、網目により断点を作りやすいからである。

以上によつて、高粘性スラグを産する高炉操業では、

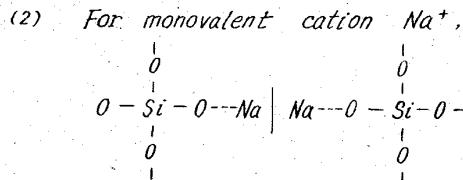
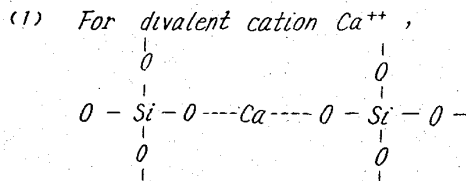


Fig. 5. Schematic illustrations of different effects of  $Ca^{++}$  and  $Na^+$ .

羽口からの NaCl (あるいはそれに等価のアルカリ) 吹込みが有効であると推定される。

5. 結 言

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$  三元系スラグの粘性におよぼす  $Al_2O_3$  の影響および NaCl 添加の影響を調べた結果次の結論を得た。

- (1) 塩基度 1.22 附近では、 $Al_2O_3$  25% まで粘性が上昇し、それをこえるとやや減少の傾向が見える。
- (2)  $Al_2O_3$  10~15% 附近で最も粘性の上昇率が高い。
- (3) 1650°C ではスラグ融点は粘性に影響しない。
- (4) NaCl はスラグ粘性の低下に十分効果がある。
- (5) NaCl の粘性低下の効果は塩基度が低い場合により大である。

文 献

- 1) After G. A. Rankin, revised by J. W. Greig
- 2) P. KOZAKEVITCH: The Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 1 Inter. Pub. (1961) p. 57
- 3) 綿井他: 鉄と鋼 50 (1964) p. 1613
- 4) K. ENDELL und H. HELLBRUGGE: Angew. Chem. 53 (1940) S. 271

(48) 高炉における脱硫の数式モデル

八幡製鉄所, 戸畑製造所

本 田 明・深川弥二郎

野 口 信 雄・〇楯岡 正毅

” 生産管理部 山 本 孝

Mathematical Model for Desulphurization in Blast Furnace.

Akira HONDA, Yajirō HUKAGAWA,  
Nobuo NOGUCHI, Masataka TATEOKA,  
and Takashi YAMAMOTO.

1. 結 言

高炉における脱硫反応は最も重要な反応の一つとして