

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、

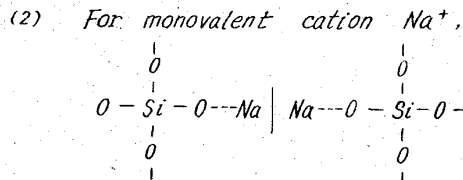
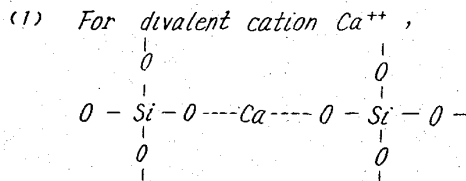


Fig. 5. Schematic illustrations of different effects of  $Ca^{++}$  and  $Na^+$ .

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

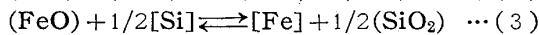
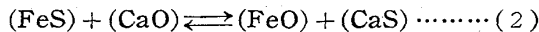
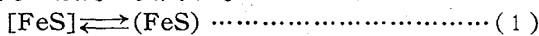
高炉における脱硫反応は最も重要な反応の一つとして

古くから、その反応機構や反応条件について研究されてきた。しかし脱硫要因の定量的な効果については、まだ十分把握されているとはいえない。原燃料のメリット計算や銑鋼工程における脱硫場所の決定には脱硫方法とその効果の定量化が要求され、また実際操業においても銑鉄中[S]の調整の作業標準の確立には脱硫要因の効果の定量化が是非必要である。ここでは高炉における脱硫反応に関与する要因を基礎的研究から数式に組込み、その数式に実際高炉における脱硫要因と脱硫結果を代入して、最も精度良く高炉の脱硫反応を推測できるように各要因の効果を決めることによつて高炉における脱硫の数式モデルを得た。

2. 脱硫反応の数式化 (一般式の誘導)

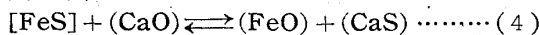
2.1 平衡論的検討

脱硫の化学反応式はいろいろ考えられているが、ここでは最も一般的な次式を考える。



2.1.1 (FeO) の影響を考えない場合

平常操業状態での高炉では (FeO) は非常に少なく、脱硫への影響は無規できるものと考え、(1)式および(2)式から、



ある温度での平衡恒数は、

$$K = \frac{[S](CaO)}{(S)(FeO)} \dots\dots\dots (5)$$

(FeO) = Const. とおくと、

$$K' = \frac{[S](CaO)}{(S)} \dots\dots\dots (6)$$

各成分について活量を考えると、

$$K'' = \frac{a_{[S]}a_{(CaO)}}{a_{(S)}} = \frac{[S]f_1(CaO)f_3}{(S)f_2} \dots\dots\dots (7)$$

[S]の活量係数を(8)式で考える。

$$\ln f_1 = a[Si] + b[C] + c[Mn] \dots\dots\dots (8)$$

(S)の活量については(CaO) (SiO<sub>2</sub>) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) などの銑滓成分の影響があり、また (CaO) の活量についても (SiO<sub>2</sub>) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (MgO) などの銑滓成分の影響がある。そこで数式を単純化するため f<sub>2</sub>' = f<sub>3</sub>/f<sub>2</sub> と考えて

$$\ln f_2' = \alpha(SiO_2) + \beta(Al_2O_3) + \gamma(MgO) + \delta(MnO) \dots\dots\dots (9)$$

平衡恒数Kは温度の函数であるが、銑鉄中[C]が飽和しており、飽和度は温度と[Si]の含有量ではほぼ決定されることから、溶銑温度と[Si][C]の関係を(10)式のごとく考える。

$$T = a'[Si] + b'[C] + c' \dots\dots\dots (10)$$

温度と平衡恒数の関係を(11)式で考える。

$$K'' = K'''e^{kT} \dots\dots\dots (11)$$

以上(7)式(8)式(9)式(11)式から(12)式を得る。

$$\left. \begin{aligned} (S)/[S] &= K_1(CaO)f \\ \ln f &= a_1[Si] + b_1[C] + c[Mn] \\ &+ \alpha(SiO_2) + \beta(Al_2O_3) + \gamma(MgO) \\ &+ \delta(MnO) \end{aligned} \right\} \dots\dots (12)$$

2.1.2 (FeO) の影響を考える場合

(FeO) の影響を無規できないものと考え、(3)式

を考慮して(13)式が得られる。

$$K_1' = \frac{a_{[S]}a_{(CaO)}a_{[Si]}^{1/2}}{a_{(S)}a_{(SiO_2)}^{1/2}} = \frac{[S]f_1(CaO)f_3[Si]^{1/2}f_4}{(S)f_2(SiO_2)^{1/2}f_5} \dots\dots\dots (13)$$

ここで [Si] (SiO<sub>2</sub>) の活量を考えると、数式が複雑になるので、(14)式(15)式が近似的に成立つと考える。

$$[Si]^{1/2} = a e^{b'[Si]} \dots\dots\dots (14)$$

$$(SiO_2)^{1/2} = a'' e^{b''[SiO_2]} \dots\dots\dots (15)$$

また、それぞれの活量係数は銑鉄成分の影響および銑滓成分の影響として f<sub>1</sub> および f<sub>2</sub> に吸収されると考えると、結局(12)式、すなわち (FeO) の影響を無規した場合と同じ形に数式化することができる。

2.1.3 脱硫反応への Mn の関与

高炉においては (Mn)/[Mn] と (S)/[S] の間に負の相関のあることが知られている (Fig. 1)。これは銑鉄中[S]を下げる要因と銑鉄中[Mn]を上げる要因とが等しいと考えることによつて説明できる。しかし[Mn]による脱硫も簡単に無規することはできないので一応 [Mn] と (MnO) は要因として考えてみる必要がある。

2.2 速度論的検討

脱硫の反応速度および律速段階についてはいろいろ研究されているが、これらを数式モデルに導入することは非常に困難である。そこでここでは常識的に次の三つの要因を考える。

- (1) 反応時間 操業速度 *Pr* t/d/m<sup>3</sup>
- (2) 反応量-1 銑滓量 *Vs* kg/t
- (3) 反応量-2 装入硫黄量 *Ts* kg/t

これらが平衡に近づく度合を決定するものと考えて(16)式を考えると、(12)式から(17)式が得られる。

$$K_1 = K_2 e^{P(Pr)} e^{Q(Vs)} e^{R(Ts)} \dots\dots\dots (16)$$

$$\left. \begin{aligned} (S)/[S] &= K_2(CaO)f' \\ \ln f' &= a_1[Si] + b_1[C] + c[Mn] \\ &+ \alpha(SiO_2) + \beta(Al_2O_3) + \gamma(MgO) \\ &+ \delta(MnO) + P(Pr) + Q(Vs) + R(Ts) \end{aligned} \right\} \dots\dots (17)$$

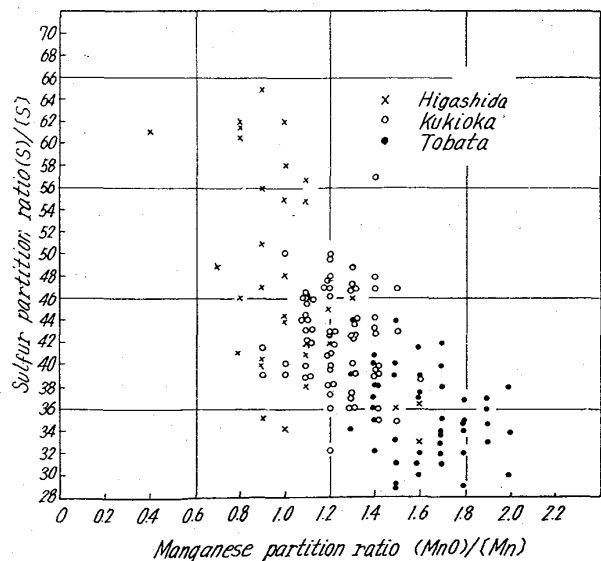


Fig. 1. Relation between (S)/[S] and (MnO)/(Mn).

(17)式が求める数式モデルの一般式である。

3. 実際の計算

3.1 鋅滓中(S)の決定

鋅滓中(S)の値としては実際の分析値と装入硫黄量、鋅滓量および銑鉄中[S]から物質バランスによつて求める値とがある。いずれの値も精度の点で問題があり、一般に計算(S)の方が高い値を示す。しかしお互に相関があり、推定式として用いることを考えここでは鋅滓中としては計算(S)を用いることとする。

3.2 最小自乗法の適用

3.2.1 統計的処理のための一般式の変形

(17)式の形のままでは統計的処理が困難であるので対数をとって(18)式を得る

$$\ln. \{(S)/[S]\} = \ln. (CaO) + a_1[Si] + b_1[C] + c[Mn] + \alpha[SiO_2] + \beta(Al_2O_3) + \gamma(MgO) + \delta(MnO) + P(Pr) + Q(Vs) + R(Ts) + \ln. K_2 \dots \dots \dots (18)$$

(18)式は一次式であり、最小自乗法の適用が容易である。

3.2.2 処理するデータ

データは戸畑一、二高炉、東田三、四高炉、洞岡二、三、四高炉の各月平均データを1962年1月から1964年2月の間で合計151コを採取した。

3.3 計算結果

計算の結果(19)式が得られる。

$$(S)/[S] = (CaO)f$$

$$\ln. f = 0.128[Si]** + 0.065[C]* + 0.212[Mn]** - 0.002(SiO_2) - 0.007(Al_2O_3) + 0.054(MgO)** - 0.191(MnO)* + 0.007(Pr) - 0.0018(Vs)** + 0.188(Ts)** - 0.667 \dots (19)$$

ここで \*\*1% 有意 \*10% 有意

得られた数式モデルは寄与率 82.2% で高度に有意である、実際(S)/[S]と計算(S)/[S]の関係は Fig. 2 に示すごとく近似度は非常に良好である。この結果につ

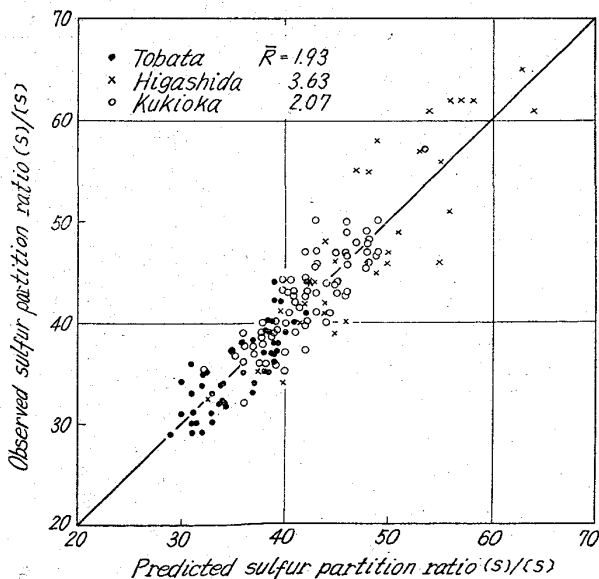


Fig. 2. Check of mathematical model.

いて考えると、

(1) [Si] と [C] は単相関が強く一般の高炉においてはどちらか一方を要因として考えるだけで十分である。

(2) 生産速度の影響は認められない。

(3) [Mn] の効果と (MnO) の効果は (MnO)/[Mn] = 1.1 の点で消し合い、高炉における [Mn] による脱硫は考えなくてよい。

(4) (SiO<sub>2</sub>)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の効果は有意ではないが、これは (CaO) + (SiO<sub>2</sub>) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (MgO) = 94~95 の関係があり、(CaO) と (MgO) へ効果が移行していると考えられる。

3.4 第二段階の計算

生産速度、[C][Mn](MnO) を要因から除いて考えると(17)式は簡単になつて(20)式となる。

$$(S)/[S] = K_2(CaO)f$$

$$\ln. f = a_1[Si] + \alpha(SiO_2) + \beta(Al_2O_3) + \gamma(MgO) + Q(Vs) + R(Ts) \dots (20)$$

(17)式と同じように処理して(21)式が得られる。

$$(S)/[S] = (CaO)f'$$

$$\ln. f' = 0.181[Si]** - 0.018(SiO_2) - 0.013(Al_2O_3) + 0.062(MgO)** - 0.0018(Vs)** + 0.195(Ts)** + 0.104 \dots (21)$$

(SiO<sub>2</sub>) および (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は 10% 強の危険率があるが、第一段階と比較して 10 倍程度の大きさとなつた。得られた数式モデルの寄与率は 79.2% で 4 コの要因を除外しても 3% の低下に留り、除いた要因が適当であつたことがわかる。

4. 鋅滓量および装入硫黄量の効果についての検討

鋅滓量および装入硫黄量の効果については慎重に取扱う必要がある。なぜならば一般の高炉では銑鉄中[S]一定の操作を行なつていいるため、結果的に装入硫黄量の増加した場合は分配率を上げねばならず、一方鋅滓量が増加した時には分配率が低くとも銑鉄中[S]のレベルは維持できるからである、そこで本当に両者の効果が存在するかどうかを確認するため次のごとき手法を用いて解析することとした。

まず鋅滓量および装入硫黄量を要因から除いた(22)式について重回帰分析を行なう。

$$(S)/[S] = (CaO)f'$$

$$\ln. f' = 0.382[Si]** - 0.080(SiO_2)** - 0.038(Al_2O_3)** + 0.070(MgO)** + 2.517 \dots (22)$$

その結果(22)式の寄与率は 55.5% と低く、鋅滓量および装入硫黄量を要因から除けないことがほぼわかるが、次に(22)式の誤差の内容について鋅滓量および装入硫黄量による重回帰分析を試みる。対象となる式は(23)式で与えられる。

$$\ln. \{(S)/[S]\} - \ln. (CaO) - 0.382[Si] - 0.080(SiO_2) - 0.038(Al_2O_3) + 0.070(MgO) = Q(Vs) + R(Ts) + \ln. K_2' \dots \dots \dots (23)$$

その結果は 35.5% の寄与率で高度に有意となつた。このことは鋅滓量および装入硫黄量の影響を無視できないことを確実に示すものである。(21)式(23)式の解析結果を総合すると(24)式が得られる。

$$\begin{aligned} (S)/[S] &= (CaO)f' \\ \ln. f' &= 0.382[Si]** - 0.080(SiO_2)** \\ &\quad - 0.038(Al_2O_3)** + 0.070(MgO)** \dots (24) \\ &\quad - 0.0012(Vs)** + 0.127(Ts)** \\ &\quad + 2.394 \end{aligned}$$

(24)式の寄与率は  $55.4 + 44.6 \times 0.35 = 71.0\%$ となる。

5. 結 言

- (1) 高炉における脱硫反応について検討し、寄与率の高い数式モデルを得た。
- (2) 脱硫反応に影響する要因としては [Si] (CaO) (SiO<sub>2</sub>) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (MgO) 鉍滓量および装入硫黄量を考える必要がある。
- (3) 生産速度の影響は認められなかった。
- (4) [Mn] (MnO)の影響は考える必要がない。
- (5) 鉍滓量および装入硫黄量の影響については分散分析によって確認した。

(49) シリカ源と還元温度について  
(高炉におけるシリコンの還元について—I)

東京大学生産技術研究所

金 鉄 祐・上田 一 清  
工博○館 充

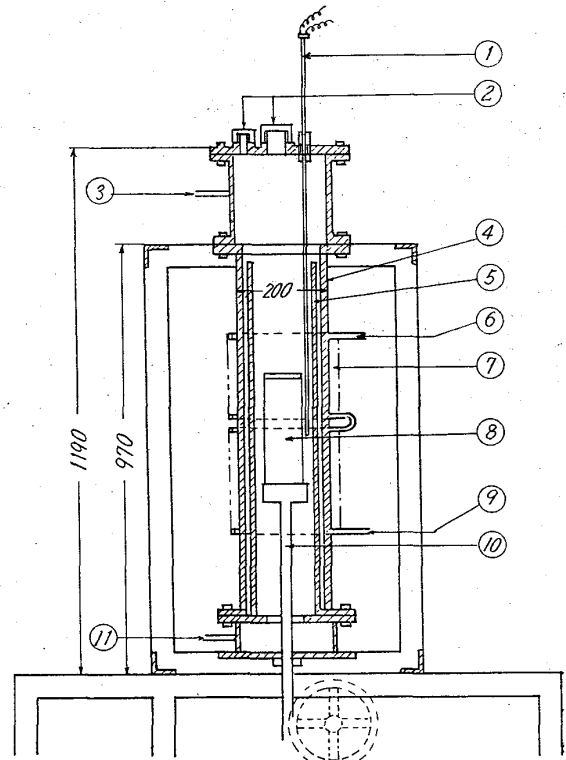
Some Considerations on Silica Source and Reducing Temperature.

(On the reduction of silicon in blast furnace—I)

Cheaul Woo KIMM, Kazukiyo UEDA  
and Dr. Mitsuru Tate.

1. 緒 言

高炉過程における銑鉄中の Si は、炉の熱的水準を表わす重要なパラメータであつて、通常の操業条件のもとでは、操業方法いかんによつて制御できる成分の一つである。われわれが試験高炉において還元性ガス<sup>1)</sup>と粉炭吹込試験<sup>2)3)</sup>を実施した際にも、吹込時の熱補償の条件として、羽口前の理論燃焼温度を一つの基準とし、銑鉄中の Si と S とを一定の範囲内におさめるように設定した。しかしながら、粉炭吹込試験におけるわれわれの経験では、熱補償が不足しても [Si] が低下しない場合と、低下する場合とがあり、しかも [Si] が低下しても [S] が上昇しないという、従来の高炉過程の概念より著しく逸脱した現象が認められた。これらの現象に関しては炉の高温帯に吹込まれた H<sub>2</sub> がある一定の役割を果たしたことが知られたが、これと関連して、現在のように水素源を多量に含む燃料を吹込む高炉操業では、従来のように [Si] を炉熱と熱補償のパラメータとすることには、若干の疑義があると考えられた。他方において、稼働中<sup>4)</sup>あるいは吹止後<sup>5)6)</sup>の高炉の炉内試料の調査から、[Si] は羽口レベルまで降下する間に、ほぼ最終銑の組成に近づくことが確認されており、また、平衡実験の結果<sup>7)</sup>から、溶銑、溶滓間の [Si] の還元反応の進行は非常に緩慢であるため、現在の高炉操業の条件では容易に平衡値に達しないことが知られている。したがつて、高炉過程において [Si] の還元にもつとも大きく作用する領域は、炉の羽



- ① Pt-PtRh Thermo-couple
- ② The measurement hole
- ③ N<sub>2</sub> gas outlet
- ④ Silica tube
- ⑤ Alumina tube
- ⑥ Cooling water inlet
- ⑦ High-frequency coil
- ⑧ Carbon crucible
- ⑨ Cooling water outlet
- ⑩ Lifting rod of graphite crucible
- ⑪ N<sub>2</sub> gas inlet

Fig. 1. Experimental apparatus.

口レベル以上の高温帯であると考えられる。そこでわれわれは、複合送風時の熱補償の問題と関連して、この高温帯において [Si] の還元に影響をおよぼす要因を、実験的に検討することにした。

本稿ではこれまでに意見が対立<sup>8)9)10)</sup>していた、[Si] のソース (Source) の問題と還元温度との関係を実験によつて検討したので報告する。

2. 実験装置および試料

2.1 実験装置

実験に使用した装置の概要を Fig. 1 に示した。この装置は、油拡散とロータリーポンプを排気系とする高周波真空溶解炉であるが、本実験では真空系統は使用しなかつた。温度は上蓋部より挿入した熱電対で測定され、黒鉛ルツボの酸化を防ぐため、下方のガス導入管より上方の排出管に N<sub>2</sub> を一定量流入排出させるようになってゐる。

2.2 試料

実験試料を選んだ基本的な考え方は、高炉において [Si] が還元し始めるのは酸化鉄の還元がほとんど終つた後において起ると前提条件を設け、粒鉄と黒鉛、ならびに電解鉄とコークスを組合せて用いた。粒鉄はその製造過程からして鉍石の脈石からのスラグを含んでいることと、還元剤の黒鉛は灰分 0.005% 以下であつて、メタル中に Si が入ってくる懸念はないからである。さらに電解鉄とコークスを用いたのは、コークス中の灰分の