

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

(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) (SiO₂) (Al₂O₃) (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

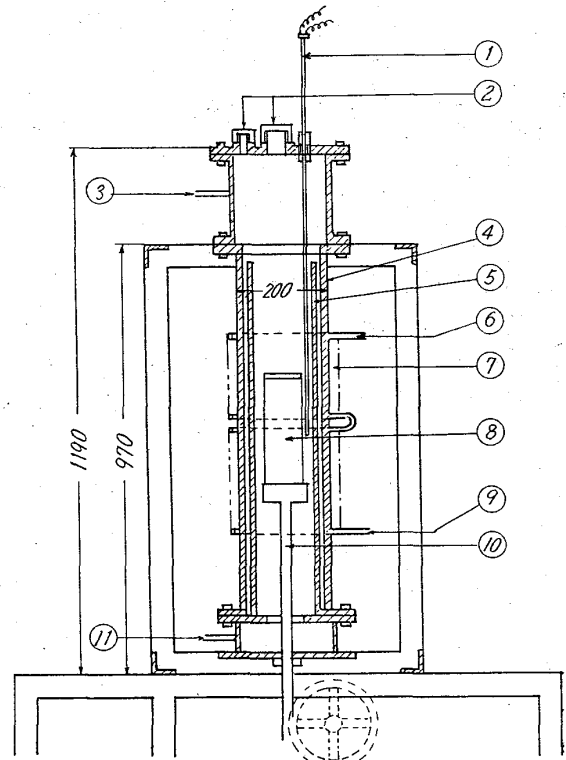
Some Considerations on Silica Source and Reducing Temperature.

(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¹⁾と粉炭吹込試験²⁾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 H₂ 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⁴⁾あるいは吹止後⁵⁾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⁷⁾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 of temperature
- ③ N₂ 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 N₂ 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⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾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 N₂ を一定量流入排出させるようになってい

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

Table 1. Used materials and reducing agent.

	Size	Metal analysis (%)							Slag analysis (%)				
		C	Si	S	P	Mn	T. Fe	Slag	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
Luppe Electrolytic iron	1~5	1.5	0.1	0.1	0.1	0.01	95<	3.5	55	15	7.0	7.0	3.0
	1~5	0.006	0.005	0.004	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—

	Size	Industrial analysis (%)				Ash analysis %		
		F. C	Volatil matter	S	Ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Coke	1~5	88.0	1.6	0.5	10.3	47.63	27.53	5.23

Note: Slag content in luppe is 3.5%.

SiO₂ からの還元を確かめることと、初期の還元温度と還元量を確かめるために、Si をほとんど含まない電解鉄を選んだ。粒鉄(川崎製鉄久慈工場製)、電解鉄(昭和電工製)およびコークス(川崎製鉄千葉工場製)の組成と粒度を Table 1 に示した。

3. 実験方法

粒鉄を用いる実験では、粒鉄 500 g と黒鉛粉 700 g、コークス灰分の実験では、電解鉄 300 g とコークス 420 g をよく混合して、外径 100 mm、高さ 240 mm の黒鉛ルツボの中に入れ、外気の侵入を防ぐために黒鉛の蓋をした。還元剤とメタルの比を 1.4 にしたのは、試験高炉のコークス比の実績を考慮したからである。このルツボを Fig. 1 のように炉内中央部に固定し、ルツボと熱電対を保護するために 1.0 l/min の N₂ を流す、温度はルツボ中央部の外壁を測定した。予備テストによつて、この部分からルツボの上下端にわたり ±10~15°C の温度差のあることがわかった。昇温速度は試験高炉の荷の降下速度(約 2.5 hr)を考慮し 10°C/min にし、目的温度に達した後は、保持時間をおく場合 ±10°C の変動範囲に保った。実験終了後は粒鉄の場合 1200°C、電解鉄は 1100°C まで急冷し、その後は一番外側の石英管を保護するため、ルツボ温度 700°C まで徐冷した。ルツボは炉から取出した後、ただちに冷却函に入れて N₂ 気流中で常温まで放置した。試料は化学分析、顕微鏡観察および X 線による解析に供されるが、スラグ試料は粒鉄の場合にも極めて少ないので化学分析を断念した。また、電解鉄の実験の場合にはルツボ内からは全く見出されなかった。分析試料は付着カーボンやダストをよく落とし、40~120 mesh に破砕したものを使用した。ガス分析は試料採取の回数が少なく、その点では難点があつたが、[Si] の還元される初期の温度と時間による変化を知る上で役立つ。

4. 実験結果

4.1 粒鉄と黒鉛による実験

粒鉄はその製造過程で 1200°C 付近の温度で還元を受けているので、Table 1 でわかるように [Si] 0.1% を含んでいる。そのため鉱石脈石から、[Si] が還元される初期の温度と還元率を知ることができなかつた。そこで実験は 1200°C から 100°C 間隔で 1500°C まで行ない、保持時間 0 の場合と 150min までの場合の結果を Fig. 2 および 3 に示し、さらに [Si] の重量% の代りに還元率

で示したものを Fig. 4 に示した。グラフにプロットされている値は、いずれも実験回数 2~4 回の平均値を示しており、標準偏差 0.009~0.056 の範囲にある。Fig. 2 でわかるごとく、[Si] は 1300°C から急激な立上りを見せている。また、[C] はもとの組成の 1.5% より 3% 台まで増加し、1400°C 以上ではネズミ鉄であつた。粒鉄中のスラグは温度とともにメタル粒の外側に溶出して、1500°C ではメタル粒からほとんど分離の状態にあつた。さらに Fig. 3 と Fig. 4 でわかるように、[Si] の還元速度は約 60min 程度で鈍くなり、平衡状態に近づく傾向を示している。

4.2 電解鉄とコークスによる実験

実験方法は粒鉄の場合と同じであるが、還元開始温度を確かめるため 1000°C から始めた。それらの結果は、粒鉄の結果と対比させて Fig. 2, 3 および Fig. 4 に示してある。

これでわかるように、コークス灰分からは 1100°C 付近ですでに [Si] が還元される。このことはガス分析による CO 量の増大の傾向とよく一致した。温度と時間経過の傾向は粒鉄のそれと類似していて、還元率は各温度

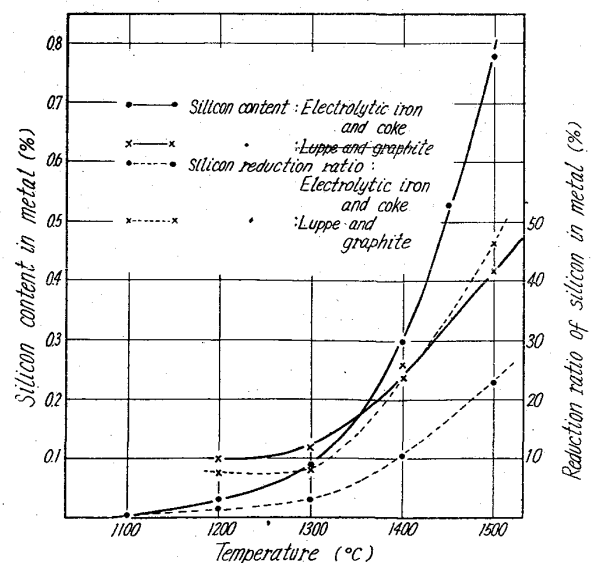


Fig. 2. Change of silicon content and silicon reduction ratio with the reduction temperature.

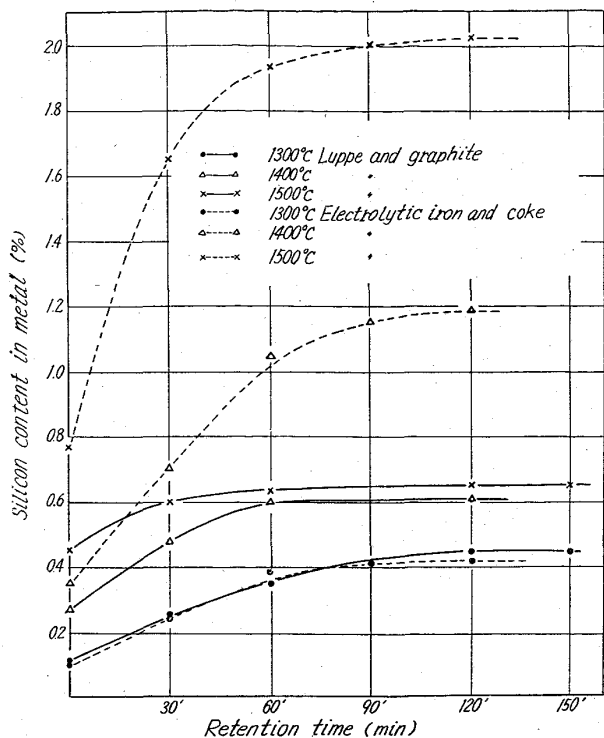


Fig. 3. Relation between silicon content in metal and the retention time.

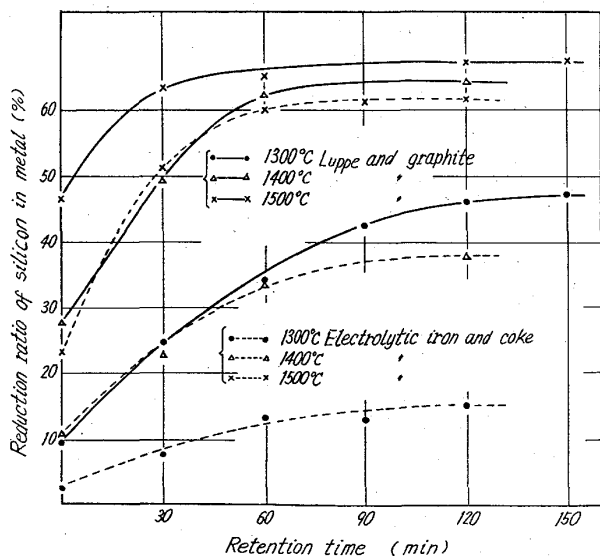


Fig. 4. Relation between reduction ratio of silicon in metal and the retention time.

とともに粒鉄のそれより劣る。[C]は温度とともに増加し、1500°C でおよそ 3% に近かった。本実験においては、実験後の試料からスラグがみいだされなかつた。

5. 考 察

以上の実験結果から、[Si]はCの存在のもとで鉱石の脈石からも、コークスの灰分からも還元されることがわかつた。Fig. 2 および Fig. 4 によつてわかるように、各還元温度における粒鉄の[Si]還元率は、電解鉄の還元率に比べて高い。しかし、1500°C の還元率の比較では、両者はきわめて接近して、1400°C から 1500°C のさいの還元率の向上は、1300°C から 1400°C のさいの増

え方に比べて、かなりの低率といえる。この現象が鉱石の脈石から[Si]が還元される場合、脈石(スラグ)中SiO₂とメタルの接触が重要な役割¹¹⁾を演ずることを示すものか、どうかは今後さらに実験によつて検討してみることが必要である。ここでは粒鉄の実験の際に、実験後ルツボより試料を取出して観察したところでは、スラグは温度上昇とともに、メタルの外側に溶出して、1500°C ではほとんどが、メタルから分離している状態が見られたことを指摘しておきたい、さらに電解鉄による実験では、スラグが全く認められないのに、[Si]の還元が行なわれるという事実があり、しかも、還元率は1400°C から1500°Cにかけて飛躍的に増大している。これについて反応の次数を計算したところ、1400°Cと1500°Cについては2次の反応次数があてはまりそうであり、1300°Cでは1次が適当と思われる。これについても、さらに精度の高い実験を試みる必要があるが、コークス灰分からの[Si]の還元反応は、温度の高い領域では反応の機構が変化し、SiO₂¹²⁾が何らかの役割¹³⁾を演ずるのではないかという推定が生じてくる。[Si]の還元反応が時間とともに平衡に近づくとする理由についても、いまの段階では不明であるが、本実験では、反応生成物であるCOがルツボ内で完全に脱除される条件は、あまりありそうにないからSiO₂+2C=Si+2COの反応でCOの分圧が高くなることに起因¹⁴⁾するものではないかと思われる。これについても厳密なガス分析のもとで、COの分圧を測定しながら、実験的に確かめる必要がある。

6. 結 言

以上の実験結果から次のことがいえる。

- 1) 粒鉄と黒鉛および電解鉄とコークスを組合せた実験により、羽口レベル以上の高温帯で[Si]の還元は鉱石の脈石からも、コークスの灰分からも進行するものと推定された。
- 2) コークス灰分から[Si]が還元される初期の温度は約1100°C付近である。
- 3) 1500°Cまでの温度では、脈石からの[Si]の還元率はコークス灰分からのそれよりも高い。
- 4) 粒鉄と黒鉛および電解鉄とコークスの組合せによる[Si]の還元率は、60min保持した場合に粒鉄は65%、電解鉄は、60%であつた。

文 献

- 1) 館：生産研究，12 (1960) 10, p. 394
- 2) 館，中根，金：鉄と鋼，49 (1963) 10, p. 1308
- 3) 館，中根，金，鈴木：鉄と鋼，50 (1964) 10, p. 1685
- 4) S. P. KINNEY: Stahl u. Eisen, 74 (1925), 1331
- 5) J. J. MOSLEY, et al: J. Metals, (1959), p. 610
- 6) 八木：日鉄八幡製鉄技報，24—1 (1948), p. 42
- 7) F. C. LANGENRG and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Inst. min. (metal) Eng. 215 (1959)
- 8) R. FORSYTHE: The Blast Furnace and the Mannfature of Pig Iron, 1909, p. 219
- 9) T. L. JASEPH, et al: Stahl u. Eisen, 41 (1921) 200
- 10) 田中：鉄と鋼，15 (昭4) p. 175
- 11) P. V. GELD: 高炉製鉄の物理化学的基礎と最新の実際製鉄，八幡製鉄，海外製鉄技術集録，第240号，9頁
- 12) 吉井，谷村：鉄と鋼，49 (1963) 9, p. 1345
- 13) A. D. GOTLIB: Blast Furnace Process, 1958
- 14) H. H. MEYER: Stahl u. Eisen, 47 (1927), p. 1793