

ともに, MgO は脱硫反応を促進させる因子となる.

(3) スラグ粘性低下成分は一般に脱硫能を向上させる.

(4) 高 Al₂O₃ 原料に伴う脱硫能低下に対する対策として, 高炉への MgO 添加が考えられる. 具体的にはドローマイト, または転炉用ドロマックス煉瓦滓の添加を行なう.

文 献

- 1) 中谷, 羽田野: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 154
- 2) R. G. WARD, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.)
- 3) 吉田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1736

(66) 高炉における SiO₂ の還元

(高炉の溶解帯に関する研究—I)

八幡製鉄, 技術研究所

工博 小菅 高・工博 児玉 惟孝
○彼島 秀雄

Study on the Silica Reduction in Blast Furnace.

(Study on melt zone of blast furnace—I)

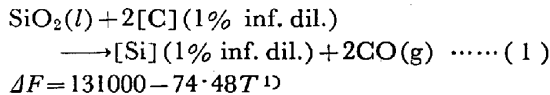
Dr. Takashi KOSUGE, Dr. Koretaka KODAMA
and Hideo KANOSHIMA.

1. 結 言

高炉操業において溶銑中 Si は炉況, 炉熱を管理する上に必要な制御特性値であり, 高炉での Si 制御モデルを構成する際 SiO₂ の還元におよぼす各種要因の影響を定量的に把握する必要がある. このための一方法として本報では熱力学データを利用して平衡時における理論式を求め, 基礎実験により数式の妥当性を検討するとともに高炉で適用できるかどうかを調べた.

2. 理論的考察

高炉炉内で生ずる化学反応を解明する場合, 数多くの複雑な同時反応を考える必要があるが, ここでは SiO₂ の還元に関して単純に次式を考える



ここで ΔF は活量の標準状態として SiO₂, CO は各モル分率が 1 に近づくにつれて活量係数が 1 に近づく標準状態 (Raultian standard state) をとり, Si(l), C(s) は活量が無限稀薄溶液においておのおのの重量 % に近づくような標準状態 (1% infinite dilute standard state) を基準とした場合の自由エネルギーの変化である. これより平衡恒数 K は次のごとく表わされる.

$$\log K = 16 \cdot 280 - 28634/T \dots\dots(2)$$

高炉の溶解帯の溶銑, 溶滓は数多くの不純物を含んだ, いわゆる多元系溶液であり, 特に溶解帯上部では FeO を多量に含んだ融体が存在するが, ここでは精錬がかなり進んだ炉床部を対象とし, 溶銑は Fe-C-Si-Mn-P-S 系, 溶滓は CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4 元系であると仮定する. この場合の炭素の活量係数 (Henry 基準) は次式で

表わすことができる.

$$f_c = f_c' f_c^{(\text{Si})} f_c^{(\text{Mn})} f_c^{(\text{P})} f_c^{(\text{S})}$$

f_c' は Fe-C 2 元系溶液の炭素の活量係数であり, 理論鉄冶金学より f_c' = 1 + 0.264 [%C] - 0.046 [%C]² + 0.042 [%C]³ の値を使用した. f_c^(j), f_c^(j₂), …… は第 3 元素 j₁, j₂, …… の C 活量に対する相互作用係数であるが, 高炉銑においては炭素飽和付近にあるものとして T = 1425°C [%j] = 0 における炭素飽和値 4.96% における第 3 元素の相互作用助係数を求めると次のごとくなる.

$$\left. \begin{aligned} (\partial \log f_c / \partial \% \text{Si}) &= 0.0829 \\ (\partial \log f_c / \partial \% \text{Mn}) &= -0.0054 \\ (\partial \log f_c / \partial \% \text{P}) &= 0.0808 \\ (\partial \log f_c / \partial \% \text{S}) &= 0.0660 \end{aligned} \right\} \dots\dots(3)$$

上記の多元系の Si の活量係数についても, 炭素の活量と同様に, f_{Si} = f_{Si}' · f_{Si}^(C) f_{Si}^(Mn) f_{Si}^(P) f_{Si}^(S) で表示でき, f_{Si}' は Fe-Si 2 元系の Si の活量係数, f_{Si}^(C), f_{Si}^(j) は Si 活量に対する C, j 成分の相互作用係数であるが, 高炉銑においては f_{Si}^(Mn) については影響が小さいので無視し, log f_{Si}^(P) については log f_{Si}' と同等とみなし 0.08 とした. log f_{Si}^(C) については文献より [%C] 3~5% の範囲で図式的に次式で近似させた⁵⁾.

$$\log f_{\text{Si}}^{(\text{C})} = 0.191(\% \text{C})^2 + 0.147(\% \text{C}) + 0.152 \dots(4)$$

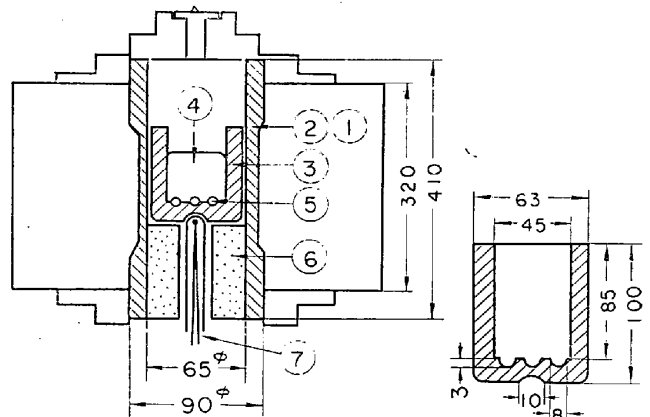
高炉スラグ中の SiO₂ の活量については KAY-TAILOR⁶⁾ は SiO₂-CaO-Al₂O₃, SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO 系スラグ中の SiO₂ 活量について研究し, a_{SiO₂} と %SiO₂-(%CaO + 1/2%Al₂O₃ + 1/3%MgO) との間に密接な関係のあることを示しており, 現場的に a_{SiO₂} を知る上に好便であるので高炉スラグの成分範囲において両者の関係を求めて次式で近似させることにした.

$$a_{\text{SiO}_2} \times 10^3 = 0.103H^2 + 9.206H + 199.8 \dots\dots(5)$$

ただし

$$H = \% \text{SiO}_2 - (\% \text{CaO} + 1/2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/3\% \text{MgO})$$

以上の数値を利用することによつて, スラグ, 銑鉄の組成, および反応温度, 反応域での CO 分圧を知れば,



- ① 35KVA Electric furnace
- ② Tammann tube
- ③ Carbon crucible
- ④ Slag
- ⑤ Pig iron
- ⑥ Magnesia stamp
- ⑦ Thermo couple

Fig. 1. Apparatus for silica reduction test.

Table 1. Result of SiO₂ reduction test.

No.	Temperature (°C)	Slag composition (%)						Pig composition (%)				
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	CaO/SiO ₂	C	Si	Mn	S
1	1400	39.48	32.34	11.26	—	0.30	0.46	1.22	4.28	0.44	1.28	0.018
2	1450	40.07	32.84	12.24	—	0.24	0.46	1.22	4.44	0.63	1.45	0.011
3	1500	40.07	33.10	11.42	—	0.19	0.46	1.21	3.94	2.20	1.95	0.012
4	1450	39.90	33.02	10.44	—	0.25	0.30	1.21	4.30	0.63	1.47	0.011
5	1450	38.53	35.00	10.39	—	0.24	0.30	1.10	4.30	0.86	1.20	0.015
6	1450	44.34	30.00	14.79	6.49	—	0.73	1.48	4.30	0.46	2.03	—
7	1450	43.91	30.75	12.50	6.44	—	0.73	1.43	4.45	0.21	0.92	0.017
8	1450	42.33	31.40	12.24	6.00	—	0.73	1.35	4.85	0.09	0.57	0.023
9	1450	41.97	31.90	12.75	6.38	0.66	1.29	1.32	4.45	0.03	0.34	0.051

スラグと平衡する銑鉄中 [Si] の平衡濃度を質量作用の法則から数式的に求めることができる。

3. 基礎実験

以上にのべた諸研究者の実験値を利用するにあたって直接高炉スラグを使って数式がどの程度適合するかを実験的に検討した。

実験装置として 35 KVA タンマン炉を使用した。装置および使用ルツボの形状寸法を Fig. 1 に示した。ルツボは黒鉛ルツボを使用し、ルツボの底に 8 mm φ の浅い半球状のキリ孔を 7 個設け、各孔に約 2 g の銑鉄試料を填充し、溶解後黒鉛およびスラグと十分接触しうる粒鉄状とならしめるよう配慮した。测温はタンマン炉下部からルツボ底部を Pt-Rh(6%)-Pt-Rh(30%) 熱電対で測定した。銑鉄試料は電解鉄を高周波炉で溶製した炭素鉄を使用し、スラグは高炉スラグをベースとして塩基度、FeO などの調整は化学試薬にて行なつた。実験要因および水準は次のように選んだ。

反応温度 1400°C (実験 No. 1) 1450°C (実験 No. 2)
1500°C (実験 No. 3)

スラグ塩基度 1.10 (実験 No. 5) 1.20 (実験 No. 2)
1.45 (実験 No. 6)

スラグ中 FeO 初期濃度 FeO 20% (実験 No. 7)
FeO 30% (実験 No. 8) FeO 40% (実験 No. 9)

実験時間は予備実験の結果、所定温度到達後約 2hr で平衡に達することを認めたので保定時間は 2.5 hr とした。粒鉄状銑鉄の検鏡組織は、実験前においては片状黒鉛はほとんど認められないが、実験後においては微細な片状黒が粒鉄全面に均一に分散しているのが認められた。

実験結果を Table 1 に示した。実験結果を検討するにあたって、まず前節でのべた数式にスラグ組成および反応温度を代入して所定還元条件で平衡に達すべき銑鉄中 Si の活量を次式によって計算する。

$$\log a_{\text{Si}} = \log K + \log a_{\text{SiO}_2} + 2(\log \% \text{C} + \log f_{\text{C}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{C}}^{\text{Si}} f_{\text{C}}^{\text{Mn}} f_{\text{C}}^{\text{S}}) - 2 \log P_{\text{CO}} \quad (6)$$

次に実際の銑鉄中 Si の活量を銑鉄成分から次式により計算して両者を比較する。

$$\log a_{\text{Si}} = \log \% \text{Si} + \log f_{\text{Si}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{Si}}^{\text{P}} \cdot f_{\text{Si}}^{\text{C}} \quad (7)$$

この結果を実験 No. 1~6 について Fig. 2 に示したが、両者の間はほぼ平行的にずれていることが認められた。すなわち溶鉄中 [Si] の活量はそれと共存するスラグおよび反応温度から (6) 式を使って計算される値より

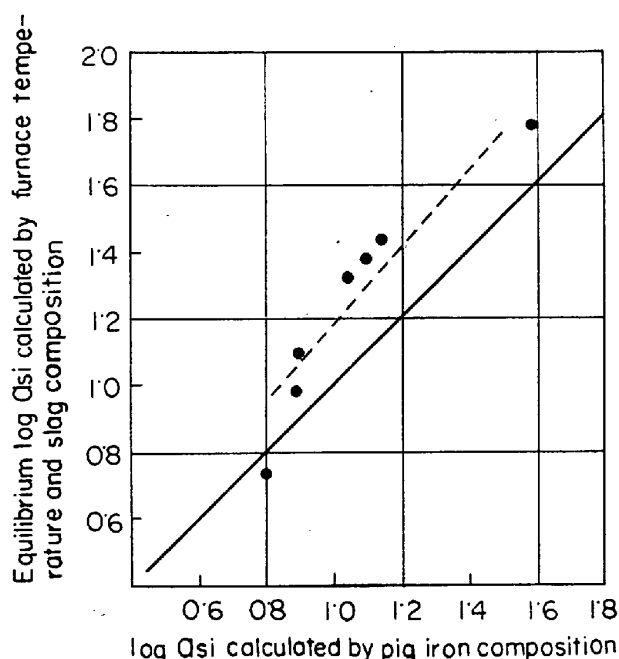


Fig. 2. Comparison of log a_{Si} .

低い値を示した。また初期の FeO 濃度の高いスラグと接する銑鉄の場合 SiO₂ の還元はほとんど進行していないことが認められ、(6)式よりの計算よりかなり低い値であった。以上のことから高炉内における SiO₂ の還元を考える際 FeO 濃度の影響を考慮して(6)式を補正する必要があると考えられるが炉床スラグの範囲では傾向的に一致しているので本報では考慮しなかつた。

4. 高炉における SiO₂ の還元

高炉内では SiO₂ が還元される機構および位置は明確でないため一般には反応温度および CO 分圧を定めることは困難であるが、高炉から排出される溶銑、溶滓が炉床に貯留する溶融物と温度、成分ともに同一であると仮定して、SiO₂ の還元がどの程度平衡に近づいているかを検討した。

対象高炉は当所東田 6BF の S40.8月のデータを利用し Table 2 に示した。Si 分析値および溶銑温度は同一タップ内で採取した 3 コの試料の平均値である。Si の活量の計算方法は前節で説明したと同様である。これらの結果を Fig. 3 に示したが、還元温度としては銑鉄の

Table 2. Result of the operation in Higashida 6 BF.

Date	Pig temperature (°C)	Hot blast pressure (atm)	Slag composition (%)					Pig composition (%)				
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂	C	Si	Mn	P	S
August 16	1427	0.850	43.18	33.16	13.26	5.04	1.30	4.42	0.51	0.74	0.159	0.034
17	1459	0.890	42.26	31.44	14.15	5.64	1.34	4.55	0.66	0.87	0.172	0.022
18	1459	0.890	42.90	32.52	14.54	5.24	1.32	4.68	0.58	0.91	0.186	0.020
19	1475	0.940	43.22	32.04	14.79	5.24	1.35	4.58	0.86	0.84	0.165	0.022
20	1463	0.940	41.98	33.36	14.15	5.44	1.26	4.65	0.72	0.95	0.154	0.026
21	1470	0.960	44.02	31.12	14.66	5.24	1.42	4.86	0.80	0.92	0.159	0.020
22	1423	0.870	43.46	31.88	13.96	5.64	1.36	4.68	0.54	0.91	0.154	0.018
23	1450	0.880	43.18	32.60	14.28	5.24	1.32	4.76	0.66	0.91	0.170	0.020
24	1443	0.930	42.76	31.92	13.77	5.95	1.34	4.64	0.51	0.88	0.164	0.018
25	1449	0.890	43.18	32.24	13.81	6.04	1.34	4.68	0.60	0.92	0.184	0.018
26	1433	0.960	43.46	32.00	13.26	5.64	1.36	4.57	0.47	0.81	0.172	0.026
27	1437	0.850	43.46	35.00	14.02	5.24	1.24	4.68	0.67	0.97	0.176	0.018
28	1429	1.050	42.64	32.24	13.90	5.64	1.32	4.68	0.50	0.92	0.158	0.026
29	1441	0.850	41.22	32.56	14.02	5.64	1.27	4.59	0.52	0.84	0.158	0.026
30	1438	0.870	42.34	32.68	13.13	5.84	1.30	4.36	0.40	0.82	0.160	0.040
31	—	0.870	42.06	32.20	13.90	5.24	1.31	4.49	0.38	0.80	0.160	0.040

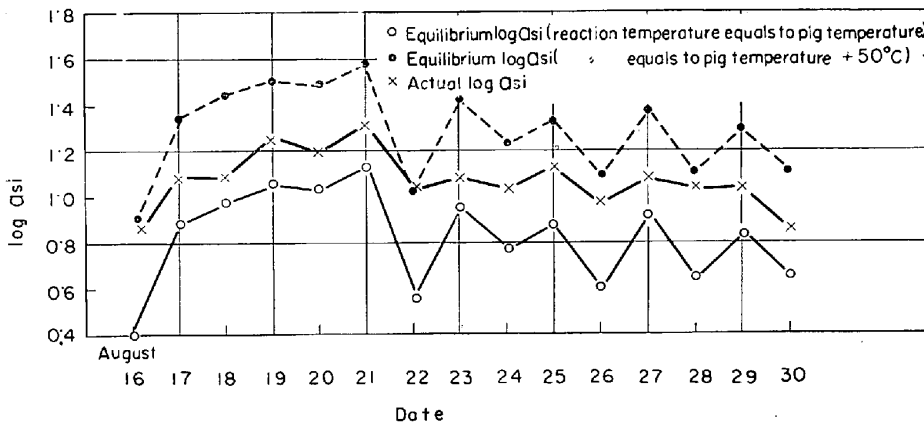


Fig. 3. Log a_{Si} in the operation of H-6BF.

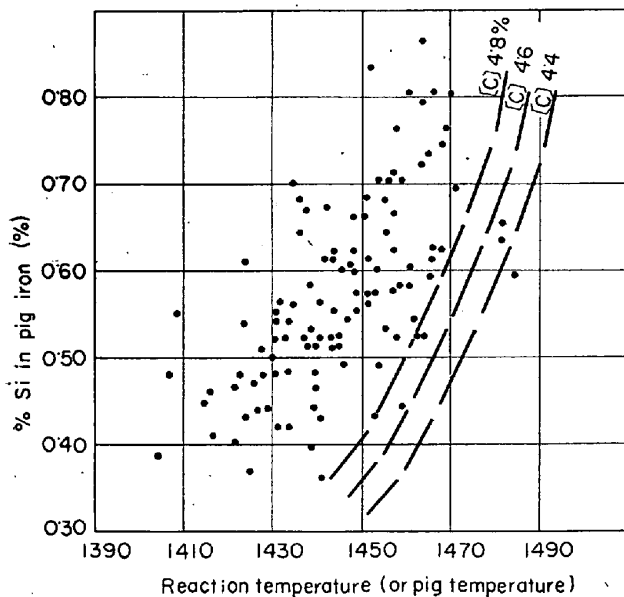


Fig. 4. Relation between %Si and reaction temperature.

出鉄温度と同温度とした場合および出鉄温度より 50°C 高いとした場合について計算した。この結果、(6) (7) 式を使つても SiO_2 の還元を支配する温度が出鉄温度より 20~30°C 高いと考えれば、出鉄中 Si は共存するスラグ組成と平衡しているとみなせるから、鉄中 Si 含有量におよぼす諸要因の影響を考える際、前述の平衡に関する数式を適用しても差つかえないと思われる。

5. SiO_2 の還元におよぼす各種要因の影響

5.1 SiO_2 還元におよぼす温度の影響

平衡反応系において各成分の活量は一般には温度によつて変化するが a_{SiO_2} , $f'_C f_C^{(j)} f_{Si}^{(C)}$ の温度変化は小さいので無視でき、平衡定数、炭素溶解度の温度変化および Si, C 含有量の変化に伴う活量の変化を考慮する必要がある。高炉鉄の炭素は必ずしも飽和しておらず、このため溶鉄温度と [%C] の関係も一律にきまらぬので、いくつかの [%C] について炉内温度 (あるいは溶鉄温度) と % Si の関係を理論的に求め、 $a_{SiO_2}=0.055$ (塩基度 1.32) $P_{CO}=1.724$ atm, $\log f_C^{(Si,P,Mn,S)}=0.069$ $\log f_{Si}^{(SiP)}=0.066$ の場合の 1 例を Fig. 4 に示した。また同図に S 40 年 8 月東田 6BF の溶鉄温度と [%Si] の関係をプロットした。この結果から還元温度と [%Si] とは理論的には対数関係があることがわかる。また還元温度を溶鉄温度より 20~30°C 高いと考えると、溶鉄温度と [%Si] との関係は理論曲線にのり、傾向も一致する。

2. スラグ塩基度の影響

塩基度の影響は塩基度の変化に伴う SiO_2 活量の溶鉄中 Si 活量への影響をみればよいが、この結果溶鉄中 Si が高い程、同一塩基度の変化に伴う [%Si] の変動が

大きく、例えば CaO/SiO_2 が 0.5 変動すると $[\text{Si}] = 0.6\%$ では約 0.08%, $[\text{Si}] = 1.8\%$ 程度では 0.25% 変化する。

3. 炭素濃度の影響

(1)式で SiO_2 の還元反応を考える際炭素の活量が増加すると SiO_2 の還元は進行することになる。一般に高炉における加炭は容易であり、飽和値に到達していると考えられているが、厳密には操業条件に多少左右される。高炉溶解帯での炭素の挙動は数多くの共存する酸化物との同時反応および加炭条件を考えないと解明できないが SiO_2 の還元を(1)式で考える場合、溶銑中炭素濃度の影響は Fig. 4 に示したごとく、かなり大きいことがわかるが、 FeO が共存する場合の SiO_2 の還元反応とともにさらに研究する必要がある。

6. 結 言

SiO_2 の還元におよぼす各種要因の影響を定量的に把握することを目的に、熱力学データを利用して平衡時における理論式を求め、高炉での適用性について検討した。この結果、

1. SiO_2 還元に関する基礎実験を行ない、従来からの熱力学データから求めた平衡反応式との対応を検討した結果、平行的にずれた傾向が認められ、高炉内での SiO_2 還元を考える際 FeO 濃度の影響を考える必要がある。

2. 高炉内での SiO_2 の還元反応温度を溶銑温度より $20\sim 30^\circ\text{C}$ 高いとみなし、(6)(7)式を適用すると溶銑中 Si は共存する炉床スラグと平衡に達しているとみなせるから、平衡反応式を使つても SiO_2 の還元におよぼす諸要因の影響を定量的に知ることができる。

3. 銑鉄中 Si と溶銑温度の関係は対数関係があり、実測の結果と傾向的に一致する。

4. 塩基度の影響は比較的大きく、 Si 含有量が高い程同一塩基度の変化に対する Si の変動は大きい。

文 献

- 1) J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 202 (1964) 5, p. 420
- 2) 沢村: 理論鉄冶金学, p. 323
- 3) 盛, 他: 鉄と鋼, 45 (1960) 11, p. 1429
- 4) J. CHIPMAN, ROBERT et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227(1963) p. 473
- 5) J. SMITH and TAYLOR: J. Iron and Steel Inst. (U. K.), 202 (1964) 7, p. 577
- 6) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Farad. Soc., 56 (1960), p. 1372

(67) 高炉炉内の物理的諸現象について (高炉操業条件の解析—I)

八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・○石川 英毅

On the Physical Phenomena in the Blast Furnace.

(Analysis on the conditions of the blast furnace operation—I)

Dr. Kiyoshi SEKAWA and Hidetaka ISHIKAWA.

1. 緒 言

筆者らは高炉の操業条件と生産能力の関係を定量的に把握するために、炉内でおこる諸現象を、化学工学的な手法をとり入れて解析することを試みてきた。

本報ではこれらの結果のうち、高炉の能力を定める主な要因として、Flooding による棚吊り、ガスの吹抜け、ガスと装入物の熱交換、鉍石の還元などの諸現象をとり上げ、式中の諸係数を最近の操業データをもとに、再検討し整理しなおした。

このような考え方や得られた結果は、高炉能力の総合的な把握や、高炉の操作設計などに、役立つものと考えられるので、ここに報告する。

2. 溢汪現象による棚吊り

高炉の溶融帯付近で起こる棚吊りは、溢汪現象が原因と考えられ、筆者らはすでに、ロウを用いてモデル実験を行なつてきた¹⁾。溢汪現象については化学工学の分野で、充填塔について多くの研究がなされているが²⁾、高炉の棚吊りもこれと同じ機構で起こるものとして研究がすすめられてきた。ELLIOTT³⁾は次元解析的に Hanging factor と Fluid ratio なる 2 変数をパラメータとして棚吊りの条件を定めている。

$$\left. \begin{aligned} \text{Hanging factor} &= (V_0^2 \cdot S_0 / g \cdot \epsilon^3) (\rho_G / \rho_L) \mu^{0.2} \\ \text{Fluid ratio} &= (L/G) \cdot (\rho_G / \rho_L)^{0.5} \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

V_0 : 炉内ガスの見掛け流速 m/sec

ρ_G, ρ_L : ガスおよび下降流体の密度 kg/m^3

G, L : ガスおよび下降流体の見掛け質量速度

$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$

μ : 下降流体の粘度 センチポアズ

S_0 : 炉内装入物の比表面積 m^{-1}

ϵ : 装入物の空隙率

g : 重力加速度 $9.8 \text{ m}/\text{sec}^2$

通常の高炉の操業条件では、Fluid ratio は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 、Hanging factor は $10^{-1} \sim 1$ の範囲内にあり、溢汪限界はほぼ次式で表わされる。

$$(\text{Hanging factor})^2 \cdot (\text{Fluid ratio}) = 10^{-3}$$

上式の左辺 $> 10^{-3}$ が棚吊りの起こる範囲となる。

今、 $\rho_G, \rho_L, \mu, L, \epsilon$ が一定で、 $S_0 = 6(1-\epsilon)/d$ なる球としての条件を用い、 $V_0 \propto W/D^2$ とするとつぎのようになる。

$$(W/D^2)^2 = f \cdot d_c \dots (2)$$

ただし W : 送風量 Nm^3/min

D : 炉床直径 m

d_c : コークス粒径 mm

f : 比例定数

溶融帯ではコークス以外の装入物は溶融していると考えられるので、装入物粒径としてコークス径 d_c とする。