

Fig. 4. Longitudinal distributions of process variables at $\theta=1$ min, where the effects of drying process are considered.

ことをグラフは示している。

Fig. 1, 2 では乾燥を考慮しない場合であるが, Fig. 3, 4 は No. 2 の値を用いて, 乾燥を考慮して計算した結果である。Fig. 3 は層頂より 2cm における分布を示している。粒子中の水分がなくなると直ちに温度は急激な上昇を示し, 乾燥を考慮しない場合よりもかなり著しくなっている。しかし乾燥終了後の各数値の分布には顕著な相違は認められない。Fig. 4 は $\theta=1.0$ min 後の層内分布を示した。乾燥帯は燃焼帯と同じくらいの中をもつて存在することがわかる。

4. 結 言

焼結過程についてコークス燃焼反応と乾燥過程を表わす連立の基礎偏微分方程式を誘導し, 差分計算の結果得られた安定な数値解の例を Fig. 1~4 に示した。これより, 粒子とガスの温度, 酸素ガスの濃度, コークス粒子の半径と反応速度, 粒子の含水率とガスの湿度の層内における位置的变化あるいは時間的变化が明らかとなった。この種の解析結果は焼結炉の実際操業条件の決定に当って有用になるものと思われる。

本研究の遂行にあたり焼結炉のデータをご提供いただいた富士製鉄(株)に感謝いたします。

記 号

- C_g, C_s : ガス, 粒子の比熱 [kcal/kg·°C]
- C_0 : 送風ガス中の酸素濃度 [mol/cm³]
- d_p : 平均粒子径 [cm]
- D : ガス中酸素拡散定数 [cm²/min]
- f : 酸素ガス転化率 [-]
- G : ガスの質量速度 [kg/cm²·min]
- h_p : 粒子-流体間伝熱係数 [kcal/cm²·min·°C]
- ΔH_1 : コークスの燃焼熱 [kcal/kg]
- ΔH_2 : 水の蒸発潜熱 [kcal/kg]
- k : ガス熱伝導度 [kcal/cm·min·°C]
- \bar{K}_s : 総括反応速度定数 [cm/min]
- M_c : 炭素の分子量 [g/mol]
- n_c : コークス粒子数 [1/cm³(bed)]
- N_u : ヌセルト数 ($=h_p \cdot d_p/k$) [-]

- P_r : プラントル数 ($=C_g \cdot \mu/k$) [-]
- r : コークス粒子半径 [cm]
- R_1^* : コークスの燃焼速度 [mol/cm³(bed)·min]
- R_e : レイノルズ数 ($=G \cdot d_p/\mu$) [-]
- S_c : シュミット数 ($=\mu/\rho \cdot D$) [-]
- Sh : シャーウッド数 ($=k_f \cdot d_p/D$) [-]
- t_g, t_s : ガス, 粒子の温度 [°K]
- W_g : ガスの湿度 [kg(H₂O)/kg(dry gas)]
- W_s : 含水率 [kg(H₂O)/kg(dry solid)]
- W_c, W_e : 限界, 平衡含水率 [kg(H₂O)/kg(dry solid)]
- Z : 層頂からの層内距離 [cm]
- ϵ : 空間率 [-]
- θ : 時間 [min]
- μ : ガスの粘度 [kg/cm·min]
- ρ_c, ρ_s : コークス, 鉍石の粒子密度 [kg/cm³]
- ρ_g : ガス密度 [kg/cm³]

文 献

- 1) 深川, 石川, 野口, 楯岡: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 338
- 2) G. F. FROMENT, et al.: C.E.S., 17 (1962), p. 835
- 3) L. O. GONZALEZ and E. H. SPENCER: C.E.S., 18 (1963), p. 753
- 4) LEVENSPIEL: "Chemical Reaction Engineering", Wiley, N. Y., (1962), p. 356
- 5) P. N. ROWS, et al.: Trans I. C. E., 43 (1965), p. T14
- 6) A. ACRIVOS: I. E. C., 48 (1956) 4, p. 703
- 7) S. ERGUN: C. E. P., 48 (1952) 2, p. 89
- 8) 古賀, 石川, 小林, 渡辺: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1330
- 9) J. H. PERRY, et al.: "Chemical Engineer's Handbook", Mcgraw-Hill, 4th. ed., (1963)
- 10) 化学工学協会編: "化学工学便覧" 丸善, (1958)

高炉内付着物の鉍物組成と生成機構について*

八幡製鉄東京研究所

理博 近藤真一・佐々木稔・中沢孝夫

On the Mineral Composition and the Formation Mechanism of Scaffolding at the Blast Furnace Shaft

Dr. Shin-ichi KONDO, Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA

1. 緒 言

高炉の操業技術の進歩に伴なって, 最近とくに炉内付着物が与える影響に大きな関心が払われるようになったが, それとともにいろいろな角度から付着物の生成原因を究明するための努力がなされている。高炉内付着物は金属鉄やコークスを随伴しているが, 主体は珪酸塩鉍物

* 第73回講演大会にて発表 講演番号30 昭和42年5月9日受付

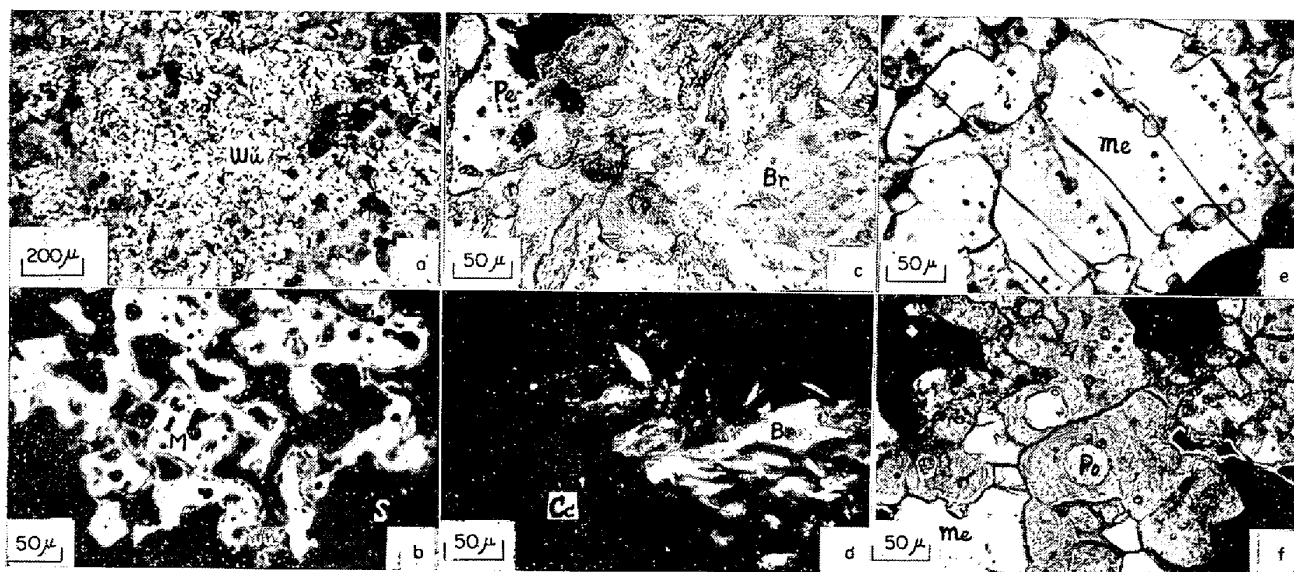
Table 1. Chemical composition of the scaffold in the middle level of Higashida No. 4 BF shaft.

Component	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T.Fe		37.3	28.7	39.1	42.5	42.8	62.2	66.9	66.8	62.3	54.7	45.6	25.7	37.9
M.Fe		31.5	25.6	33.3	38.0	35.1	52.4	60.5	59.1	58.5	53.8	41.9	15.3	21.0
FeO		2.9	3.9	4.4	4.7	2.1	8.4	5.6	7.3	1.9	0.14	1.0	2.9	6.7
Fe ₂ O ₃		4.9	0.57	3.5	1.6	8.1	5.1	2.2	3.4	2.1	1.1	3.9	10.9	15.7
C		0.60	0.63	0.68	0.50	0.78	0.60	0.45	0.50	0.63	0.65	0.75	1.75	1.00
S		0.567	1.171	0.941	1.550	0.705	0.485	0.413	0.295	0.418	0.269	0.187	0.067	0.031
ZnO		0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.07	0.02	0.03	0.05	0.07
PbO		0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.11	0.08	0.11
MnO		0.79	0.92	0.73	0.92	0.98	0.79	0.55	0.61	0.73	0.92	0.73	0.06	tr
SiO ₂		16.6	19.2	16.2	13.9	14.8	8.8	8.5	10.0	9.9	12.6	13.9	17.0	15.9
CaO		12.4	14.8	11.9	11.9	14.8	7.0	6.6	8.7	8.1	11.0	13.9	29.1	16.2
MgO		3.0	3.8	3.5	3.1	3.0	1.9	1.7	1.9	1.5	1.7	2.2	3.7	2.2
Al ₂ O ₃		7.6	6.7	5.4	6.1	4.6	3.9	3.4	3.7	3.3	4.0	5.5	4.1	7.3
K ₂ O		9.00	9.00	7.00	6.25	5.20	4.75	4.33	4.33	5.00	6.50	6.50	4.75	7.00
Na ₂ O		5.00	5.00	4.15	4.28	3.50	1.65	1.55	1.83	1.78	2.70	2.70	1.35	0.55

Table 2. Results of the X-ray microanalysis.

Component	As oxide (%)						
	CaO	K ₂ O	Na ₂ O*	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sum
Mineral							
Merwinite	44	3	?	12	nil	37	96 + (Na ₂ O)
Alkali aluminosilicate	nil	27	?	5	24	31	87 + (Na ₂ O)

* unable to be analysed quantitatively



a, b) : No. 12, reflection c) : No. 12, transmission d) : ibid., crossed nicols e, f) : No. 3, transmission
 A : alkali aluminosilicate, Br : Bredigite (α' -C₂S), M : metallic Fe, me : merwinite, Pe : periclase,
 Po : potassium magnesium silicate, S : silicate matrix, Wü : Wüstite, Cc : calcite

Photo. 1. Microstructure of the scaffold samples.

や酸化鉱物から成る一種の鉱物試料である。したがってその鉱物組成と組織を明らかにすることにより、付着物生成機構がかなりの程度まで解明されることが期待される。このような見地から、シャフト部の珪酸塩質付着物について研究した結果を以下に報告する。

2. 実験方法

供試付着物は昭和40年12月25日に東田 No. 4 B.F. シャフト部中段で採取した長さ 650 mm のボーリング試

料で、その性状についてはすでに小菅らによって報告されているものである。本試料は、その炉軸側から 50 mm 間隔に13等分したものの化学組成を Table 1 に示したが、これから ZnO と C の少ない珪酸塩質の付着物であることがわかる。各分割試料 (No. 13を除く) につき厚さ10数 μ の極薄々片を作つて光学的観察およびX線マイクロアナライザーによる分析を行なうと同時に、粉砕したものの非磁性部分のX線回折を行ない、これらを繪

合して構成鉱物を決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 構成鉱物とその特徴

酸化鉄鉱物としては、炉壁側試料で数 10μ の Wüstit 小粒子が silicate matrix 中に集団をなして存在し、しかも炉壁面に平行に細長く配列しているのが見られる (Photo. 1-a)。一方、金属鉄粒子は 100μ 前後のアメーバ状になっていて (Photo. 1-b)、炉軸側試料中ではそれらの密集体の大きさが数 mm から 10mm に近いことから、付着した一次の酸化鉄粒子はほぼこの大きさであったと推定される。wüstit や金属鉄が上述のごとき小粒子で存在する原因は、付着した酸化鉄粒子の還元過程で FeO が周囲のアルカリに富む珪酸塩鉱物と反応して低融点 (700°C 前後) のスラグを生成し、これによつて酸化鉄粒子が結晶粒界を破断されるためである。

さて、主要な珪酸塩鉱物としては4種のものが見出されるが、まず di-calcium silicate は炉壁側試料で大結晶として多量に存在し、X線回折によつて α' 型と同定された。この鉱物粒子は周囲に calcite の微結晶を伴うのが特徴的である。(Photo. 1-c, d)。

つぎに merwinite (理論組成は $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) は No. 12 を除けばどの試料においても高結晶度の比較的大きな粒子として非常に多量に見出される。これは Table 2 で示されるように若干のアルカリを含んでいる。この鉱物は di-calcium silicate と密接な関係をもつていて、Photo. 1-e の灰色および暗灰色の微結晶の混在する部分は、これら2種の珪酸塩鉱物からなるものである。この視野で merwinite 粒間を埋める暗灰色部はアルカリに富む silicate glass であつて、この付近ではスラグ融液を介しての液相焼結が行なわれたことを示している。さらに、どの試料においても di-calcium silicate が少なければ merwinite が多いという関係が見られるので、液相焼結が始まると前者から後者への変化が起こり、焼結の進行につれて後者の結晶成長が行なわ

れると考えられる。

Potassium magnesium silicate (理論組成は $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) は相当量の Al を含んだ粒子として、No. 1, 2 に多量に存在する。しかし、大部分の粒子はその周囲に光学等方性の alkali aluminosilicate を生成している。両者が共存する組織を Photo. 1-f に示したが、ここでは potassium magnesium silicate は球状の核としてわずかに残っているだけである。この鉱物もまた、液相焼結の開始とともに alkali aluminosilicate に変化していくものと考えられる。後者の X線マイクロアナライザーによる定量値を Table 2 に示したが、Na は現在定量できないので、分割試料中では Na と K がどこでも同じ比で含まれると仮定して化学分析値の $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比を用いてこの鉱物の含 Na_2O 量を算出すると 15% になる。各成分をモル比に直すと $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1.7:0.5:1.0:2.2$ になつてこの鉱物はほぼ $[\text{K}, \text{Na}]_2\text{Mg}[\text{O}]\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ と表わされる新種の alkali aluminosilicate であると予想される。

以上の珪酸塩鉱物のほかに、periclase, sulfide, cokes, 析出炭素が少量含まれるが、periclase が数 10μ の比較的大きな結晶で付着物中に一樣に存在することは注目すべきである。

最後に、各分割試料にこれらの鉱物が含まれる大よその量を顕微鏡で測定した結果を Table 3 に示したが、X線回折によつて同定した鉱物の回折線の強弱も併せ記した。

3.2 本付着物の生成機構についての考察

従来、珪酸塩に富む付着物に関しては、装入物中の粉状の鉄鉱石、脈石、コークスがアルカリ蒸気と反応した粘着性が高まつて壁面に付着したあと、脈石分と石灰分のスラグ化および酸化鉄の金属化によつて壊れにくい付着物が形成されると考えられている。しかし、この機構によつては本付着物で観察される以下の事実を説明することができない。すなわち、付着の初期に potassium

Table 3. Mineral composition of the scaffold samples.

Mineral		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Measure of content* (microscopic observation)	Di-calcium silicate	±	±	++	++	+	+	±	+	+	+	+	+++
	Calcite	±	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	++
	Merwinite	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	Potassium magnesium silicate	±	±	±	±	—	—	—	—	—	±	—	—
	Alkali aluminosilicate	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	Periclase	±	±	+	+	±	±	±	±	±	+	+	+
	Wüstit	±	+	+	+	+	+	±	±	±	+	+	±
	Sulfide	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	—
	Cokes	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Intensity** (XD)	Di-calcium silicate (α' type)	—	—	m	s	—	—	w	w	w	w	?	s
	Calcite	w	?	—	?	?	m	w	?	w	—	?	s
	Merwinite	s	s	m	s	s	s	s	s	s	s	s	—
	Potassium magnesium silicate	m	m	—	w	—	—	—	—	—	—	—	—

* Measure of content

— (not detected), ± (very small), + (small), ++ (medium), +++ (much), ++++ (very much)

** Intensity

w (weak), m (medium), s (strong)

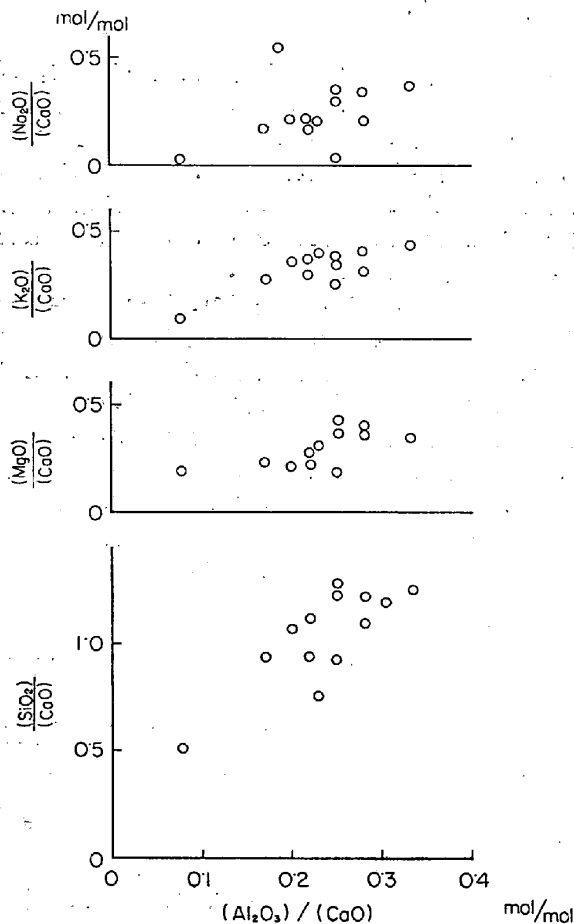


Fig. 1. Relations among the chemical components. magnesium silicate と di-calcium silicate が一様に生成すること、後者の周囲に calcite の微結晶が存在すること、試料採取レベルの温度は 800~1000°C と推定されるがこうした温度域で上記 2 種の珪酸塩が alkali aluminosilicate および merwinite へ変化すること、periclase が存在すること等々。それゆえ、これらの鉱物を構成する化学成分の付着については別の過程を探し出さなければならないと思われる。

そこでシャフト部における付着物が一般に生成温度の低いものほど CaO 含有量に対して SiO₂, Al₂O₃, MgO alkali が少なくなっていることに着目し、これらの対 CaO モル比の相関をとつたのが Fig. 1 である。この図から各成分間に一定の関係のあることが明らかである。文献で報告されている ZnO および C の少ない珪酸塩質のシャフト部付着物²⁾について調べてみても、これとまったく一致する関係が得られた。このような化学成分の間の共通の関係、本試料で明らかにされたきわめて特徴的な付着物の鉱物組成と組織、これらを考え合せると、アルカリ成分のみならず CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ のような成分についても、雰囲気ガス中に何らかの形の蒸気として存在していたものが冷却されて凝結、付着したとせざるを得ない。そして、蒸気の形は Ca 分については di-calcium silicate と calcite の共存関係から金属 Ca が、Mg 分は periclase の存在から同様に金属 Mg が予想される。しかし、Al 分については鉱物組成の面からは推定し得ない。なお、Si 分が炉内ガス中に SiO

として存在することはよく知られているところである。

以上のごとく、シャフト部における珪酸塩質付着物は装入物から酸化鉄粒子とコークス粒子を、雰囲気ガスからはアルカリ、Ca, Mg, Al, Si 分をとり込んで生成し、酸化鉄の金属化とアルカリに富むスラグ融液を介しての液相焼結の進行（同時にそれは珪酸塩鉱物の変質と再結晶を伴う）とともに強固のものに成長して行くことが明らかになった。

4. 結 言

東田 No. 4 BF シャフト部中段の珪酸塩質付着物の鉱物組成と組織を明らかにし、付着した酸化鉄粒子から金属鉄小粒子が形成され分散する機構および matrix silicate に液相焼結が起つて珪酸塩鉱物に変化して行く機構を解明した。そして構成鉱物の特徴と化学成分間に一定の関係が存在することから、付着物中の多くの化学成分は雰囲気ガスから供給されるものと推定した。

文 献

- 1) 小菅, 児玉, 肥田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1392
- 2) 川崎製鉄: 学振54委, 684 (昭37. 7)

高炉使用後耐火物中の沈積炭素の研究*

品川白煉瓦技術研究所

理博 林 武志・渋谷正雄・藤原禎一

On the Carbon Deposited in Altered Refractories of Blast Furnace

Dr. Takeshi HAYASHI, Masao SHIBUNO and Teichi FUJIWARA

1. 緒 言

高炉煉瓦の損傷因子の一つに炭素沈積による崩壊現象がある。この炭素沈積機構を解明するために、従来実験的手段によつて CO ガス中で金属鉄や酸化鉄上に炭素を析出せしめ、その形態や CO 分解の直接触媒に関する研究がおこなわれてきた^{1)~3)}。これらの結果をみると、沈積炭素は糸状であり、かつ炭化鉄と共存することが報告されている。また炭化鉄が炭素沈積の直接触媒であると考えられている。

しかし実際に高炉の内張りに使用された耐火物中の沈積炭素については、その形態や炭化鉄との共存がほとんど明らかにされていない。いつばう、近時実際の沈積炭素の性質に対する関心が高まってきた。

今回、試験する上に良好な試料をうることができたので、実際の沈積炭素についてその形態や性質を明らかにするために試験した。

2. 試 料

試料は高炉内張りの使用後キャストブル中から採取した。Photo. 1 に示すごとく明りような団塊状のものである。炉材稼働面から 150~200 mm 背部の炉材中間層の亀裂中に放射状に大きく生長している。厚みは最大 2 mm 以下で薄い。同様のものがかなり多く認められた。シャフト下部のものがシャフト上部や炉腹部のものより大きく、おもにこれについて試験した。これらの試料は

* 第73回講演大会にて発表 講演番号32 昭和42年5月10日受付