

討4 高炉の炉内反応について

川崎製鉄技術研究所 岡部 俣 児 佐々木 晃

1. 緒言

多くの反応や現象が同時に進行する高炉炉内の挙動の研究には、個々の反応や現象を取り出し、実験室で解析するか、実物高炉から試料を採取して解析するか、実験高炉の運転により情報を得て解析するかが考えられる。第一の方法には、鉄鉱石の還元反応¹⁾やコークスの燃焼などの反応解析があり、報告も多い。第二の方法は、試料採取装置によりガスや固体試料を運転中または休風中に場所ごとにとりだし、反応を解析する方法である。第三の実験炉²⁾による方法は、運転がむずかしく、報告は貴重である。

2. ゾンデによる測定と解析

炉頂から垂直に下ろしたゾンデによつて、ガス成分、温度、圧力の測定を行ない、シャフト内の反応の解析を行なつた³⁾。測定結果の一例を図1に示す。表1にシャフト内で起こる主な反応と温度範囲および反応によつておこる成分の変化について示す。いまこれらの反応を一次反応とし、反応速度を R (% / h) とすると

$$R = \Delta X / \Delta \theta = k (X - X^*) \dots \dots (1)$$

ここで X : ガス成分, θ : 時間 k : みかけの反応速度定数
 X^* : 反応平衡でのガス組成 とする。

シャフト内の反応が定常状態にあり、時間経過の代わりに高さの変

表1. 反応の種類と温度や反応生成ガスの関係

	Reaction	Temperature range	Change of gas composition		
			CO%	CO ₂ %	CO%+CO ₂ %
1	Direct reduction of oxides	>1200°C	+	0	+
2	Solution loss reaction	800~1200°C	+	-	+
3	Decomposition of lime stone	800~950°C	0	+	+
4	Indirect reduction of oxides	<1200°C	-	+	0
5	Carbon deposition reaction	<650°C	-	+	-
6	Water gas reaction CO+H ₂ O⇌CO ₂ +H ₂		-	+	0

ここで V : ゾンデと装入物の降下速度 (m/h) . 表1中の2, 3, 5の反応は1200°C以下で(CO + CO₂)% の変化をとめない、次の式で表わされる。

$$R_T^Z = -\Delta (CO + CO_2) \% / \Delta Z = R_S^Z + R_L^Z - R_D^Z \dots \dots (3)$$

温度範囲をせばめて950°Cから1200°Cとすると、 $R_L^Z = R_D^Z = 0$ となり、 R_S^Z のみとなる。したがつて測定値からみかけの反応速度定数をもとめ、Arrheniusの式により、温度の関数として

$$k_S^Z = R_S^Z / (CO_2 \% - CO_2^* \%) = 7.8 \times 10^6 \exp (-44300 / RT) \dots \dots (4)$$

となり、活性化エネルギーはコークスの高温での反応のそれに近い。 k_S^Z と温度との関係のなかで、850°Cと950°C間の値から、石灰石の分解反応を求めると、温度依存性は明らかではなく、 $R_L^Z = 0.81 \% / m$ であつた。同様に650°C以下の温度範囲について炭素析出反応を求め

$$k_D^Z = 900 \exp (-13800 / RT) \dots \dots (5)$$

次に表1中の 3, 4, 5, 6の反応は CO₂% の変化をとまらうから、

$$R_T^Z = -\Delta CO_2 \% / \Delta Z = R_R^Z - R_S^Z + R_L^Z + R_D^Z \dots \dots (6)$$

650°C以上では $R_D^Z = 0$, また既知の R_S^Z, R_L^Z を代入すると間接還元反応速度がもとなり

$$k_R^Z = R_R^Z / (CO \% - CO^* \%) = 25.6 \exp (-10000 / RT) \dots \dots (7)$$

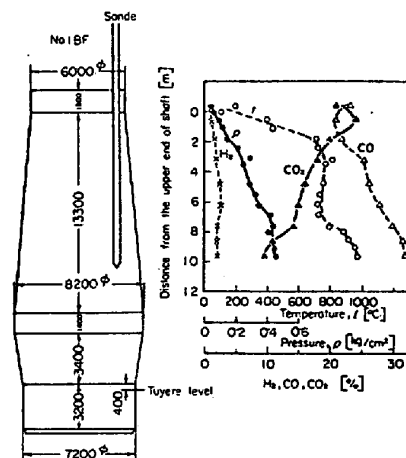


図1. ゾンデによる測定結果の一例化で表わされるとすると、反応速度を高さの関数 R^Z とし

$$R^Z = \Delta X / \Delta Z = k^Z \cdot (X - X^*) = k \cdot V \cdot (X - X^*) \dots \dots (2)$$

となる。次にこのようにして得た反応速度式を用い、物質収支と熱収支を考慮し、炉内反応を表わす数式によるシミュレーションを考える。まず熱収支をもとに

$$(\text{ガス頭熱の変化}) = (\text{固体に与えた熱量}) - (\text{反応熱中ガスが得た熱量}) + (\text{熱損失})$$

$$C_1 dt/dz = C_2 (T-t) - C_3 \sum (-\Delta H_i^0) R_i + C_4 \dots (8)$$

$$(\text{固体頭熱の変化}) = (\text{固体の得た熱量}) + (\text{反応熱中固体に与えた熱量})$$

$$C_5 dt/dz = (C_6 (T-t) + C_7 \sum (-\Delta H_i^0) R_i \dots (9)$$

次に物質収支をもとに

$$(\text{CO の変化}) = (\text{ind. red. によるCO の変化}) - (\text{Solut. loss によるCO の変化})$$

$$dX/dz = R_R^Z - 2R_S^Z \dots (10)$$

$$(\text{CO}_2 \text{ の変化}) = (\text{ind. red. による変化}) + (\text{sol. loss による変化}) - (\text{lime decomp による})$$

$$dy/dz = -R_R^Z + R_S^Z - R_L^Z \dots (11)$$

$$(\text{還元率の変化}) = (\text{間接還元反応速度})$$

$$dfs/dz = C_8 R_R^Z \dots (12)$$

これら連立微分方程式に補助式と、境界条件としてガス温度曲線を与えると、各反応速度の位置による変化を計算によつて得られる。図2に熱保存帯のある場合とない場合について各要因を求めた。熱保存

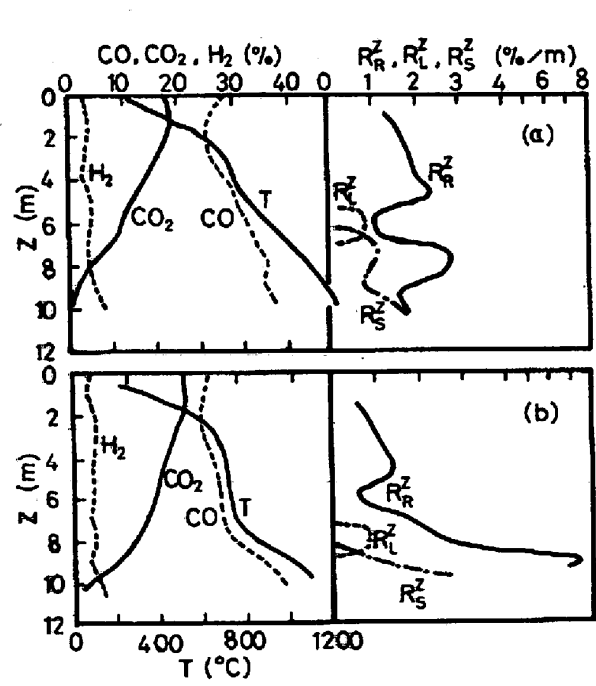
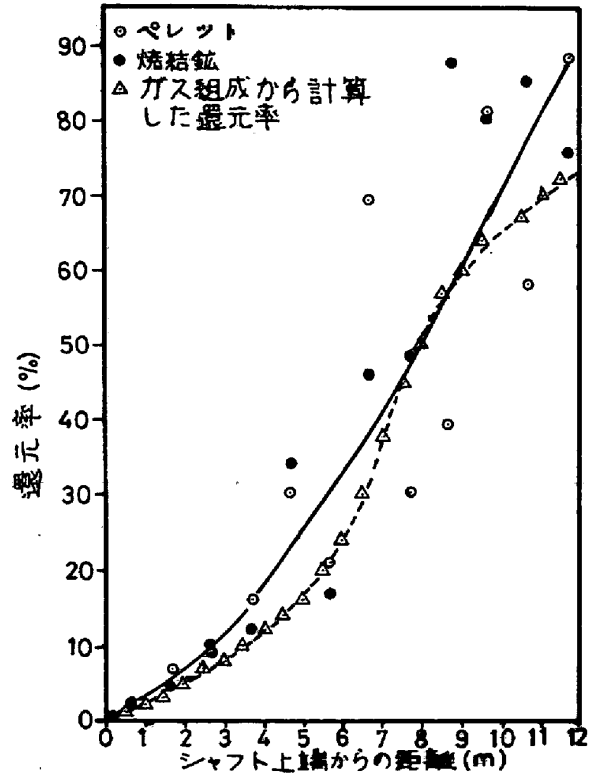


図2 熱保存帯のないとき(上)とあるとき(下)の各種反応速度の変化

帯のない場合には間接還元がシャフト全域で活発であり、図3. シャフト内高さ還元率の関係石灰石の分解とソリュージョンロス反応は高温部でおこるが、熱保存帯のある場合には三種の反応が高温で一齊に起こることが判かる。

3. 装入物の成分変化(ゾンデによる試料の成分変化の測定)

炉内にコークスやペレットなど原料を1mおきに12段に分けて封入したゾンデを垂直に炉頂から挿入しガス組成と温度を炉内と同じ履歴とし、位置による装入物の化学変化を分析により測定した。図3に焼結鉱とペレットの還元率を高さと関係づけて示す。また別の時期にガス組成から計算して得た還元率



と、よく一致することが判つた。図4にコークス灰中に含まれるアルカリ金属など、還元するとガス化

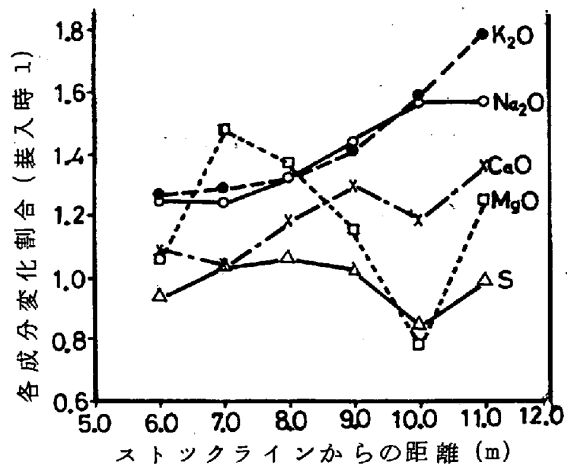


図4. コークス灰中アルカリ金属などの変化

し易い化合物の含有量の変化の一例を示す。SとMgOの変化は傾向が明らかでないが、CaO, K₂O, NaOは下がるにつれて増加している。これら酸化物が高温で還元してガスとなり上昇しつつ、その位置の温度と酸素分圧に応じて酸化し、コークスに吸着したと思われる。

4. 装入物の成分変化と熔融過程

炉内の装入物が関与する反応を知る手段の一つとして炉内からの試料採取がある。千葉2高炉で昭和45年5月に吹きおろし前の休風を利用し、冷却函や羽口をはずして試料採取し、篩い分け、熔融状態の観察、成分分析を行ない、還元について若干の知見を得た。肉眼と顕微鏡観察により、各試料を原料種別別、熔融状態別に分離し重量比を求め図5に示す。羽口上9.5mでは、熔融物

と半熔融物の合計が74%であるが、5.8mでは95%に達する。還元率は前述のゾンデに封入した試料の結果より低い値を示しているが、対象高炉が同一でないので、明確な傾向ではない。粒径10mm以上の試料の還元率は、原料別には鉍石と焼結鉍が低く、熔融物、ペレット、の順に高くなる。試料の成分値のうち、熔融物、未熔融物ともにCaO/SiO₂とAl₂O₃/SiO₂の比に変化が認められる。焼結鉍、ペレット、鉍石の各6個の組成をCaO-Al₂O₃-SiO₂系状態図に図示する。出発成分からペレット、鉍石では、CaOを増加しつつ、焼結鉍では減少しつつ、出滓成分に近づく判る。ペレット、鉍石の成分中CaOが増加する機構は不明であるが、上昇ガス中CaO粉やCaガスが表面に付着することも考えられる。熔融物の成分も変化するすなわち上段デッキでは成分のバラツキは小さく、出滓成分に近く、かつ融点の低い部分に集っている。下段デッキの熔融物は成分のバラツキは大きくかつ融点も高くなる。

5. 羽口前の反応

羽口前は、炉内で最も温度の高い領域であり、反応を直接観測することはむずかしいが、今回羽口ツワイヤーストックの覗き穴を通して、外径1 1/2 (B)の水冷パイプを羽口先約1.7mまで挿入し、破損の危険なく、安定してガス試料を採取できるようになった。ガス成分の分析結果の一例を図7に示す。羽口先端の燃焼は、通常のバーナーの炎とはことなり、羽口直前で酸化焰であるが、離れるにつれて還元焰となり、レースウェイの外部でCO, H₂, N₂の混合ガスになると考えられる。これらの反応を整理すると、

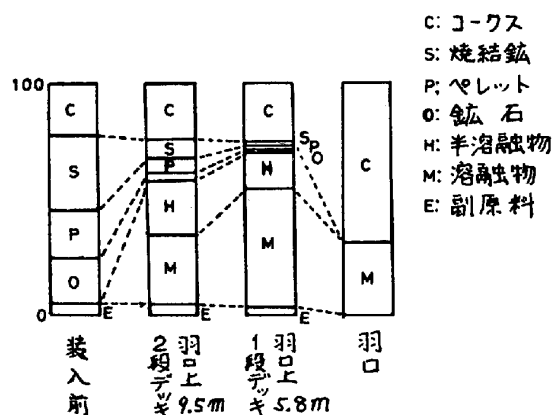


図5. 装入物の状態変化の割合

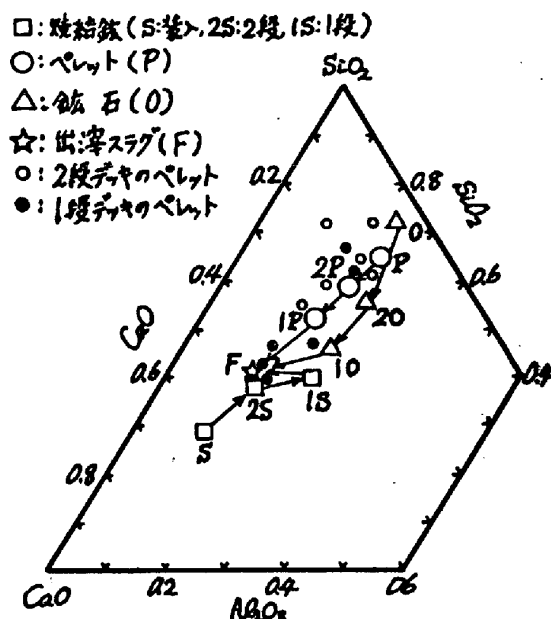


図6. 焼結鉍、ペレットと鉍石の変化

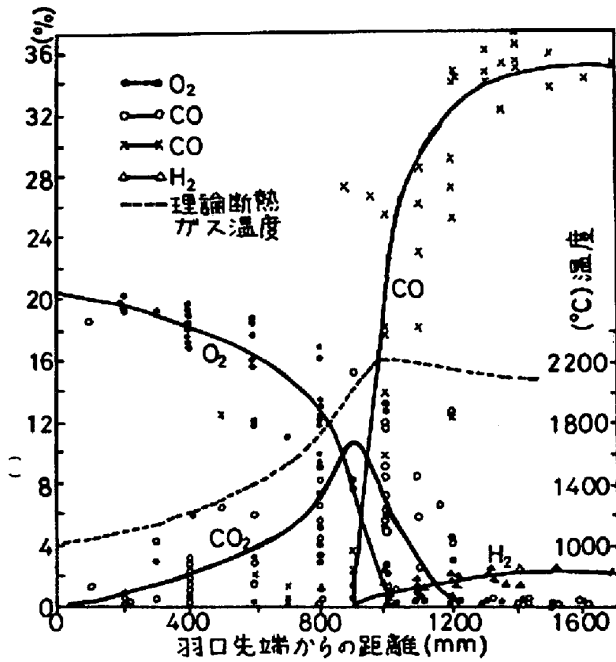
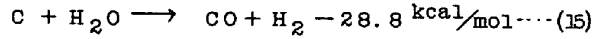
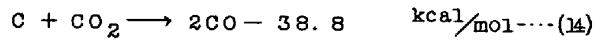
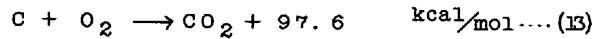


図 7. 羽口前のガス組成

表 2. 羽口からの距離と反応速度定数

羽口からの距離 (m)	k_1 (1/m)	k_2 (1/m)	k_3 (1/m)
0 - 0.1	0.098	0	0
0.1 - 0.2	0.297	0	0
0.2 - 0.3	0.306	0	0
0.3 - 0.4	0.421	0	0
0.4 - 0.5	0.440	0	0
0.5 - 0.6	0.575	0	0
0.6 - 0.7	0.793	0	0
0.7 - 0.8	1.390	0	0
0.8 - 0.9	2.846	0.270	0.333
0.9 - 1.0	8.172	11.285	2.759
1.0 - 1.1	8.235	7.419	2.222
1.1 - 1.2	6.667	10.000	2.308

次の三つの反応となる。



これら反応が一次反応であるとし、(A)をガス濃度とすると、

$$d(A)/dt = -k'(A) \dots (16)$$

k' は反応速度定数である。いまガス速度を v とすると

$$d(A)/dx = -(k'/v)(A) = k(A) \dots (17)$$

上述(13), (14), (15)の反応の反応速度定数を求めると

$$d[O_2]/dx = -k_1[O_2] \dots (18)$$

$$d[CO_2]/dx = k_1[O_2] - k_2[CO_2] \dots (19)$$

$$d[CO]/dx = 2k_2[CO_2] + k_3[H_2O] \dots (20)$$

$$d[H_2]/dx = -d[H_2O]/dx = k_3[H_2O] \dots (21)$$

測定値から各 k の値を表 2 に示す。これら反応に影響を与えるコークスが、羽口前でいかなる挙動をするか明らかではない。羽口ガス採取中に随伴して採取された固体の分析値の一例によると M. Fe が C で飽和していると仮定しても余剰であり、かつかなり微細な C がレーズウェイ中の反応にあずかると考えられる。

	T. Fe	FeO	M. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	C
1	56.2	15.1	35.8	13.8	8.3	9.9	2.8
2	47.6	43.5	5.4	16.1	8.0	10.5	2.5

羽口ゾンデによりガスを採取する際に、ガスが紫色に着色していることに注目し、ガスを炉紙と水洗浄を通して微量固形物を採取した。これを X 線回折により分析すると、酸化鉄やスラグの外に、 α -quartz が認められ、ガス相中の SiO の存在の証左として注目している。

文献

- 1) まとめの一例として 徳田, 吉越, 大谷 ; 鉄と鋼 56(1970) 14 p. 1899-1915
- 2) 一例として 東京大学生産技術研究所 試験高炉委員会報告
- 3) 岡部, 浜田, 渡辺 ; 鉄と鋼 55(1969) 9 p. 764-776
- 4) 学振 54 委 1185 ; 川崎製鉄 技術研究所
- 5) 学振 54 委 1146 ; 川崎製鉄 技術研究所