

.....
論 文

UDC 669.162.283 : 541.127 : 669.162.263.45 : 669.782

高炉内の Si 移行に関する熱力学的考察*

徳田 昌則**・榎谷 暢男***・大谷 正康**

Thermodynamical Considerations on the Transfer of Si in Blast Furnace

Masanori TOKUDA, Nobuo TSUCHIYA, and Masayasu OHTANI

Synopsis:

In the case that FeO content in the blast furnace type slag controls the oxygen potential of the slag-metal system, Si content of iron in the hearth of blast furnace is higher than the equilibrium Si content calculated.

Furthermore, the rate of the reduction of SiO_2 from molten slag by iron saturated with carbon is very slow, that is $r_{\text{Si}} = 10^{-5}$ mol/cm²·min. Consequently, it seems to be unable to explain that Si content in pig iron produced from the practical blast furnace can reach to 0.5~1.0% by only the slag-metal reaction.

It is proposed that the gas-molten metal reaction is predominant as the transfer of Si in the blast furnace.

From the thermodynamical calculations, it has been deduced that P_{SiO} has the order of $10^{-2} \sim 10^{-3}$ atm. in strongly reducing atmosphere of high temperature and low oxygen pressure such as the region adjacent to the tuyser zone in blast furnace and that SiO is sufficient source of Si.

It is considered that carbon content of iron plays an important role in the mechanism of Si transfer.

(Received Apr. 7, 1971)

1. 緒 言

高炉内における溶鉄中への Si 移行の機構を明らかにする目的から、従来、主としてスラグ-メタル反応を中心として数多くの研究がなされてきた^{1)~5)}。スラグ-メタル反応に関し、とくに炭素飽和溶鉄によるシリカの還元については、従来の諸家の研究も含めて著者らの一部^{1)~5)}により電気化学的な考え方を導入することにより反応の進行が統一的に解析された。しかし、これらの結果を炉床部のスラグ-メタル静止層での反応に適用すると、炉床部でスラグ-メタルが接触している時間以内では、反応速度が遅いためこの反応だけで従来の高炉から出鉄される溶鉄中の Si 濃度には到達しえないことが明らかとなった²⁾³⁾。したがって、スラグ-メタル静止層の反応だけから現行高炉にみられる溶鉄中の Si 濃度を説明するのは不十分であり、溶鉄中への Si 移行に関しては別の経路をも考慮する必要が生じてきた。この別の経路として考えられるのは、つぎの二つである。第一は、炭素含有溶鉄が静止スラグ層中を滴状で落下する際の反応であり、スラグ-メタル界面が拡大するので反応速度

の増大が期待される。第二は、高温還元性雰囲気下、すなわち、羽口前レースウェイ周辺で発生する SiO ガスと炭素含有溶鉄とが向流状態で接触する際の反応である。この SiO ガスと炭素含有溶鉄との反応が注目され始めたのは比較的最近であり⁶⁾、研究報告も蓄積されつつある現状である^{6)~11)}。そこで本報では、従来得られている実験あるいは調査結果を用い、スラグ-メタル反応以外の経路による Si 移行の可能性を論じ、さらに熱力学的データによつて高炉内の Si 移行に関する SiO ガスの寄与の可能性を考察した。

2. スラグ-メタル反応による SiO_2 の還元

さきに高炉内での溶鉄中への Si 移行はスラグ-メタル反応だけでは説明できず、別の経路を考慮する必要性にふれたが、その根拠の数例を述べる。

2-1 静止層におけるスラグ中 SiO_2 の還元速度

従来の実験室的研究により推定される最大のシリカ還

* 昭和43年11月東北支部大会にて一部発表
昭和46年4月7日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博

*** 東北大学選鉱製錬研究所(現川崎製鉄技術研究所)

* 高炉内における物質移動に関する研究-I

元速度から、炉床部のスラグ-メタル静止層での反応による溶鉄中への Si 移行量を試算する。これにより静止層でのシリカ還元を最大速度がえられる。反応を拡散律速と考えると²⁾、1600°C、 $P_{CO}=1 \text{ atm}$ としてつぎの反応速度式が得られる。

$$\dot{n}_{SiO_2}^{max} = D \frac{C_0}{\delta} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

δ : スラグ-メタル界面での拡散層の厚さ、約 10^{-3} cm

C_0 : スラグ中 SiO_2 濃度、
 $[\rho_{slag}][wt\%SiO_2]/60 \cdot 100 \sim 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$

D : スラグ中での Si の拡散定数、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

とすれば、

$$\dot{n}_{SiO_2}^{max} = 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min} \\ = 1 \sim 0.1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$$

であるから、直径 $10 \text{ m}\phi$ の炉床に 400 t の溶鉄が 1600°C で 2 hr 放置されている場合には、

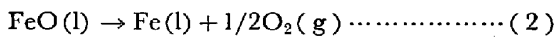
$$Si_{max} = \frac{1 \times 10^{-3} [\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}] \times 0.785 \times 10^6 [\text{cm}^2] \times 2 \times 60 [\text{min}]}{4 \times 10^8 [\text{g}]} \times 100 \\ = 0.024 [\%]$$

となり、現行操業にみられる溶鉄中に通常含まれている $\%Si=0.5 \sim 0.8\%$ を説明することは不可能である。

2.2 FeO を含むスラグと平衡する溶鉄中 Si 濃度

高炉炉床部において、もし Boudouard 平衡が成立しておれば、 1500°C での酸素分圧は約 10^{-15} atm である。しかし、Boudouard 平衡に到達していない場合、たとえば、スラグ中に平衡値以上の FeO が含まれていれば、つぎに示すように酸素分圧は 10^{-15} atm 以上の値になり、スラグ中の SiO_2 の還元反応に大きな影響をおよぼす。

一般に高炉から排出されるスラグには、 $0.2 \sim 0.5\%$ の FeO が含まれている。もちろん、分析にさいし、スラグ中の微小な鉄粒子を完全に除外することは困難であり、実際の FeO 値は幾分低値となることが考えられるが、ここでは一応平均的に 0.3% の FeO が含まれているとして考察する。スラグ中での FeO の活量をモル分率に等しいと仮定すると¹²⁾¹³⁾、 $FeO(l)-Fe(l)$ で規定される酸素分圧は (4) 式により計算される。



$$\Delta G^0 = 56900 - 11.82T^{14)} \dots\dots\dots (3)$$

$$\log P_{O_2} = -\frac{24874}{T} + 5.17 \\ + 2 \log a_{FeO} - 2 \log a_{Fe} \dots\dots\dots (4)$$

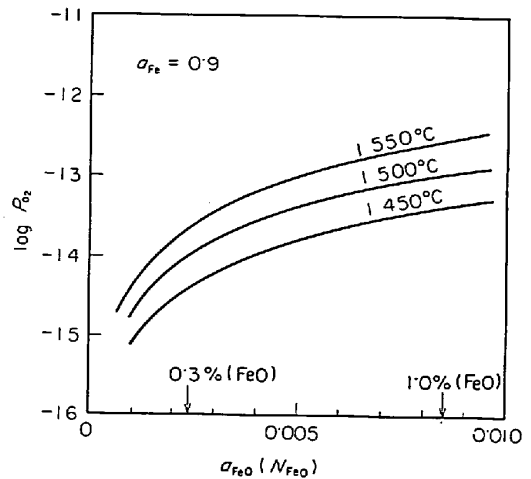
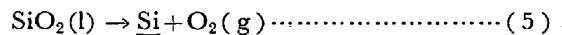


Fig. 1. Partial pressure of O_2 in equilibrium with $Fe(l)-FeO(l)$.

$a_{Fe}=0.9$ とした場合のスラグ組成との関係を Fig. 1 に示す。この場合のスラグ組成は、代表的な高炉スラグを想定し、主要成分の割合はほぼ $CaO \sim 40\%$ 、 $SiO_2 \sim 37\%$ 、 $Al_2O_3 \sim 17\%$ 、 $MgO \sim 6\%$ とした。FeO 含有量を 0.3% とすれば、 1500°C での酸素分圧は 10^{-14} atm であり、Boudouard 平衡で規定される酸素分圧より一桁大きいことがわかる。炉床部でのスラグ-メタル静止層がこの酸素分圧にあると仮定すれば、 2% の炭素を含む* 溶鉄の平衡 Si 濃度は $0.2 \sim 0.4\%$ になる。これは 1500°C でのスラグ中 SiO_2 の活量を $0.05 \sim 0.1$ とし¹⁵⁾、 $P_{O_2}=10^{-14} \text{ atm}$ での溶鉄中 Si 含有量の平衡値として (7) 式より計算した。



$$\Delta G^0 = 195300 - 52.17T^{14)} \dots\dots\dots (6)$$

$$\log [\%Si] = -\frac{42689}{T} + 11.40 \\ + \log a_{SiO_2} - \log [f_{Si}] - \log P_{O_2} \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 $\log [f_{Si}] = 0.32[\%Si] + 0.24[\%C]$ である。(7) 式による結果を Fig. 2 に示す。このように、スラグ中に 0.3% 以上の FeO が含まれている場合には溶鉄中に通常含まれている Si 値、 $0.5 \sim 0.8\%$ は平衡値以上の値と考えなければならない。この場合は溶鉄が炉床部の湯だまりに降下する以前に溶鉄中に Si が含有されていたと考えることができる。また FeO 濃度が比較的低い場合には平衡 Si 値も高くなるので、その場合には炉床部での溶鉄中 Si 値は FeO で規定される Si 平衡値に対応すると考えることもできる。

* 2% は平衡濃度である。 P_{CO} は大型高炉を想定して 1.4 atm とした。ここではあくまでスラグ-メタル反応により Si が溶鉄に入り、その系の酸素分圧をスラグ中 FeO が表わすと考えている。

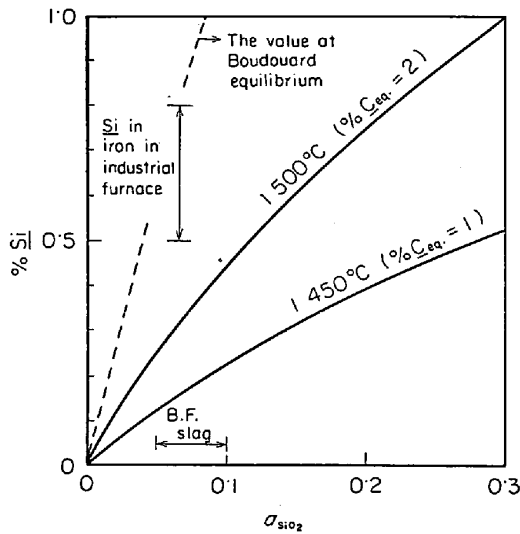


Fig. 2. Si content in Fe-C melts in equilibrium with CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ slag ($P_{O_2} = 10^{-14}$ atm) calculated with thermochemical data.

スラグ中 FeO 濃度をもつとも低い値は Boudouard 平衡時での酸素分圧で規定される値に相当する。この場合の平衡 Si 値を Fig. 2 に点線で示した。図から明らかなように炉床部で Boudouard 平衡が達成されているとすれば通常の高炉から排出される溶鉄中 Si 値は平衡値に達していないと考えることもできるが、この場合の議論にはスラグ中 SiO₂ の活量に関する正確な知見が必要となる。

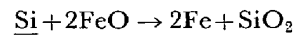
2.3 ベリー、ボッシュ部でのスラグメタル反応

スラグ-メタル反応は羽口水準以下に限られたものではなく、ベリー、ボッシュ部を溶融降下する過程においても、スラグと溶鉄は十分接触する機会をもっている。したがって、この過程での溶鉄中への Si 移行をまったく無視することはできず、検討を加える。

一般に、ベリー、ボッシュ部から採取したスラグ中には FeO が数%含まれていることが報告されている¹⁷⁾²⁰⁾²⁶⁾。その一例を Table 1 に示す²⁶⁾。表から明らかなように羽口水準に到達していない 1400°C 付近でのスラグにはかなりの FeO が含有されると想定される。1%の FeO

が含まれている場合、FeO(l)-Fe(l) で規定される酸素分圧は、温度が 1400~1450°C とすれば、Fig. 1 より $10^{-14} \sim 10^{-13}$ atm である。溶鉄中炭素平衡濃度 1% を考慮して、1450°C での平衡 Si 濃度を計算すると、Fig. 2 の結果を得る。このように 1% 程度の FeO 含有量でも最終的な炉床部での溶鉄中 Si 濃度に達することは不可能であり、まして、数%の FeO が含有されて P_{O_2} が $10^{-13} \sim 10^{-12}$ atm と一桁増加すれば、溶鉄中への Si 移行はほとんど行なわれない ($[\% Si] < 0.1$)。

むしろ、このように FeO 含有量の高いスラグと Fig. 3 に示す高 Si 濃度の溶鉄が接触して、



により Si の酸化が行なわれる可能性がある。この点については後でふれる。

2.4 高炉下部帯での溶鉄中 Si 濃度の変化

溶鉄への Si 移行機構を推測するための手掛りのうち

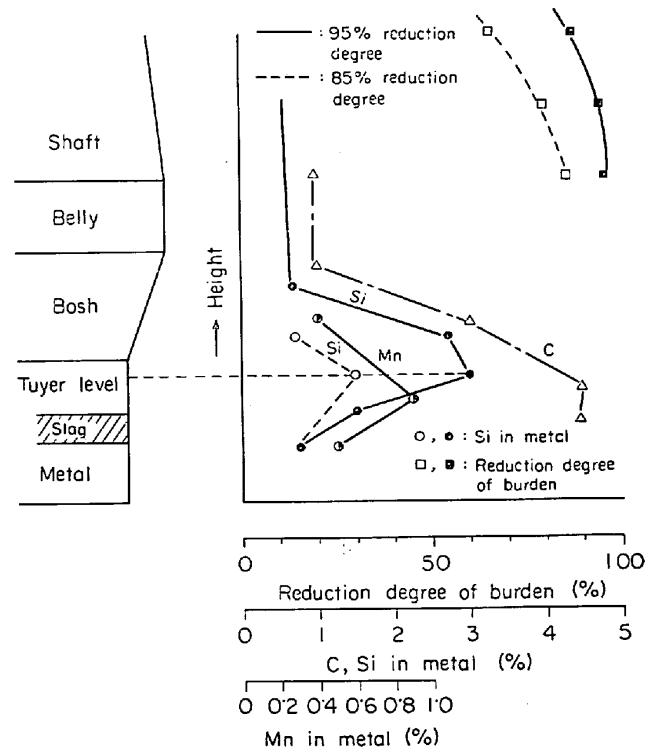


Fig. 3. The relation between Si in metal and reduction degree of burden¹⁸⁾.

Table 1. The slag composition at belly and bosh region²⁶⁾.

Region	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	MgO(%)	MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO(%)
Belly	28.8	3.7	24.4	1.5	6.9		6.4
	27.2	3.9	23.7	0.7	7.7	0.44	8.0
	29.0	4.5	22.1	1.3	6.8	0.44	6.0
Bosh	26.9	3.9	32.2	1.3	7.4		4.6
	31.6	4.6	24.4	1.3	6.6	0.65	3.8
	28.0	4.6	31.5	1.2	7.2	0.65	7.2

で最も直接的な方法は現実の炉内からの試料採取である。たとえば、現実の高炉を通常操業の状態で窒素などを用い吹止めし炉内のすべての試料を分析する場合は信頼できる知見がえられるが、これは現時点では実現困難で、試験高炉による吹止め結果の報告が多い¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。また、休風中あるいは操業中の高炉から試料採取を行なった報告もあり¹⁹⁾²⁰⁾部分的な試料採取とはいえ、試験高炉からの試料と比較すると興味深く、共通点も多い。それら報告の多くが羽口水準において溶鉄中の Si 濃度は炉床の湯だまり部での最終値に近い値、あるいはその 2~3 倍の値に達することを明らかにしている。中でも興味深いのは Fig. 3 に示される例である¹⁸⁾。これによると溶鉄の Si 濃度は、ボッシュ部の上、中段付近から顕著に増加し始め、羽口水準において最大値に達する。その値は ~3% であり、その後湯だまりへ降下するまでの間に減少して最終値に落ち着いている。これは羽口前レース

ウェイ近傍の高温部において反応速度の大きい反応が存在すること、および羽口水準以下で溶鉄中 Si の酸化反応が起こりうることを示唆している。

以上の例から明らかなように溶鉄中への Si 移行の機構を説明するには、スラグ-メタル静止層の反応以外の経路をも考慮する必要があるが、今回はとくに SiO の寄与の可能性を中心に考察する。

3. 溶鉄中への Si 移行に対する SiO ガスの寄与

3.1 SiO ガス源としてのコークス灰分の評価

コークス灰分中の SiO₂ が SiO₂ 発生の主要因子であることが指摘されている²⁾。すなわち、コークスを中性雰囲気中で加熱すると反応式 (8) により 1300°C ぐらいから灰分中の SiO₂ の還元が始まり、1500°C ではかなり急速に進行すると述べている。

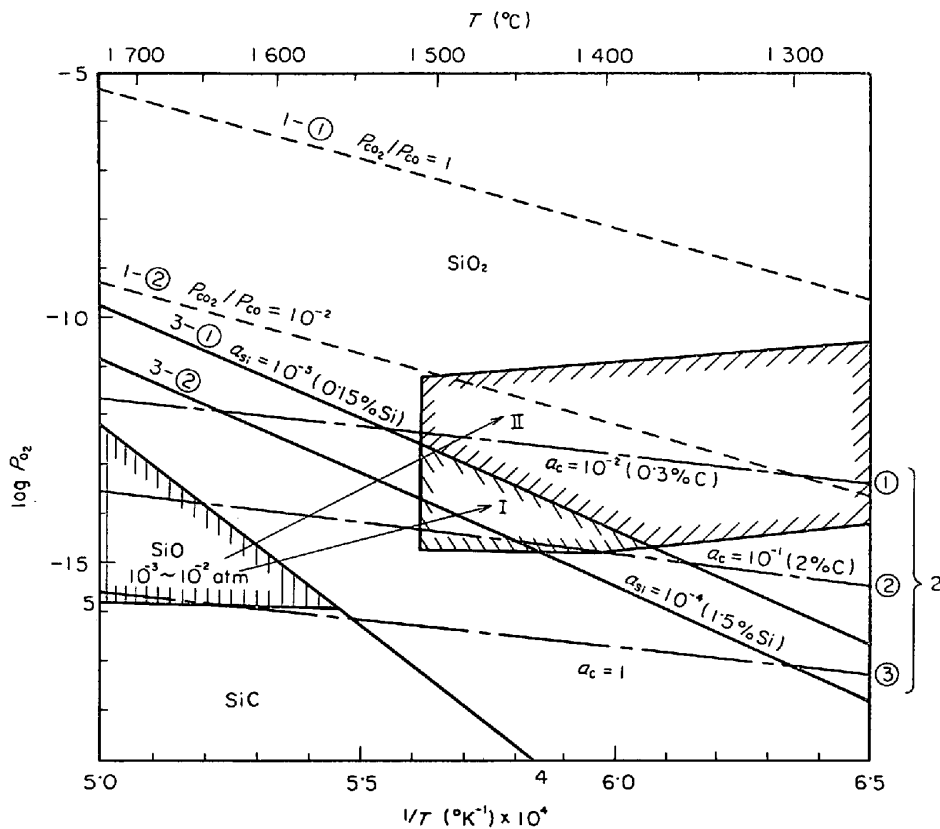
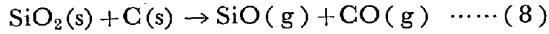


Fig. 4. $\log P_{O_2}$ - T diagram for Si-O-C system.

Table 2. Thermochemical data used for calculations in Fig. 4¹⁴⁾
(なお、計算の一部には JANAF のデータを用いている)。

Reaction	$\Delta G^\circ = A + BT$	Reaction	$\Delta G^\circ = A + BT$
1. $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	$-66\,555 + 20 \cdot 18T$	4. $SiO + \frac{1}{2}O_2 = SiO_2$	$-187\,800 + 57 \cdot 78T$
2. $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	$-28\,200 - 20 \cdot 16T$	5. $SiC + \frac{1}{2}O_2 = SiO + C$	$-12\,650 - 20 \cdot 58T$
3. $Si + O_2 = SiO_2$	$-223\,800 + 46 \cdot 08T$		



高炉実績よりスラグ比 300 kg/t-pig, コークス比 490 kg/t-pig, コークス中灰分 10%, 灰分中 SiO_2 50%, Al_2O_3 30% とすれば, 全装入スラグ成分のうち, SiO_2 に関しては 25%, Al_2O_3 に関しては約 35% がコークス灰分より供給されることになる. 羽口前で燃焼するコークスの割合を 70% としても, 17.5% の SiO_2 はコークスときわめて高温で直接反応することができ, 高炉内の Si 移行に対するコークス中灰分の寄与はかなり大きいことが期待される. ここではとくにコークス中灰分に注目したが, その他の装入物からの SiO_2 も羽口前レースウェイ周辺部では 1800~2000°C の高温下にあると想定されるから¹⁹⁾, コークスや CO と接触することにより, 十分に高濃度の SiO ガスを発生する可能性がある. 以下にこのような SiO ガスの寄与の可能性を熱力学的データを用い平衡論的立場から考察する.

3.2 SiO ガスの関与する反応の熱力学的考察

3.2.1 Si-O-C 系の $\log P_{\text{O}_2}$ -T 状態図

Si-O-C 系を概念的に把握するため, この系に含まれるいくつかの反応式に対して $\log P_{\text{O}_2}$ -T 図を求め, そ

れらを組み合わせて Fig. 4 に示した. したがって, 図に示した共存相の関係は必ずしも一義的な関係にない場合が起こりうるが, おおよその概念を得るには有効である. 用いた熱力学的データを Table 2 に一括する.

図の左方に斜線で示した領域は SiO ガスが $10^{-3} \sim 10^{-2}$ atm で存在しうる領域である. この領域から右方向へ出発している 2 本の矢印線は炉内で発生した SiO ガスが移動する過程に対応するもので, I の領域はより低温部へ移動した SiO ガスが溶鉄と接触し, 炭素により還元されて Si となる領域を, II の領域は SiO ガスが再酸化を受ける領域を表わす. なお, I と II を区別している境界線は便宜的に溶鉄中の平衡 Si 濃度 0.15% を臨界値として選んだ. さらに, $a_c = 10^{-2}$ 以上という条件も加味されている. I の領域を通過する SiO ガスの割合が大きいくほど, SiO ガスを媒介とした溶鉄への Si の移行量が增大する. ここでは SiO ガスの発生とその後の挙動に大別して考察する.

3.2.2 SiO ガス発生におよぼす種々の要因の影響

羽口前レースウェイ近傍での共存相としてはガス相, スラグ相およびコークス相が考えられ, SiO 分圧

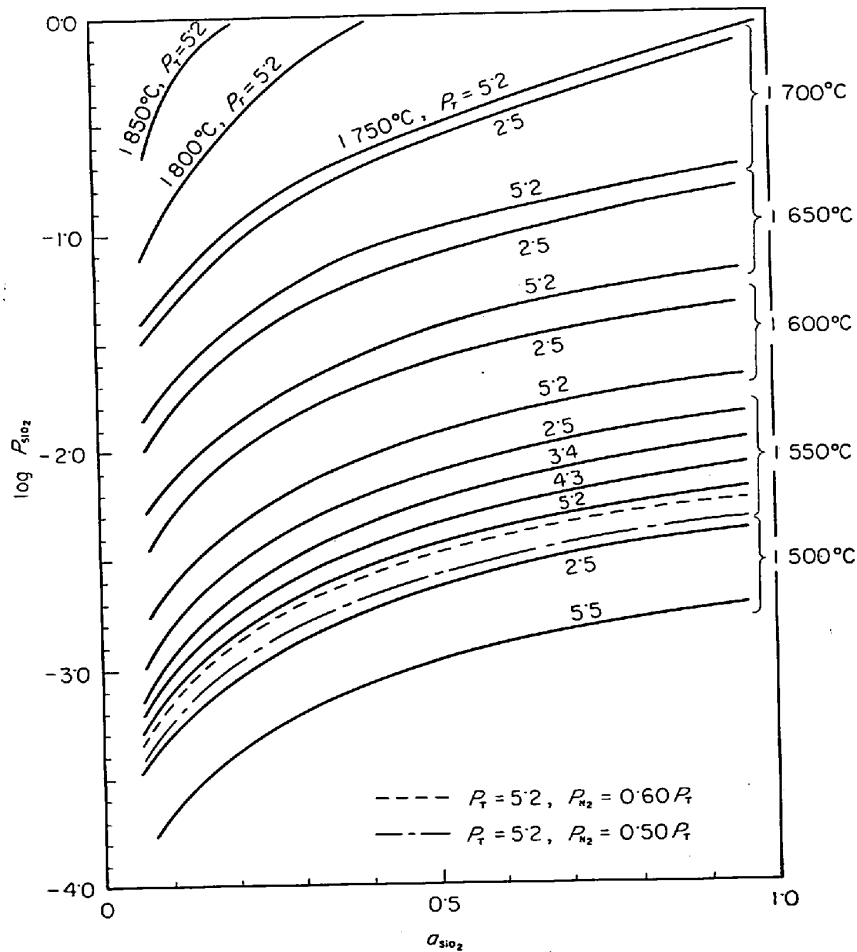


Fig. 5. The relation between P_{SiO_2} and a_{SiO_2} ($P_{\text{N}_2} = 0.64 P_T$).

P_{SiO} の大きさをきめる 独立変数は 4 ケである。いま、それらの独立変数として温度、全圧 P_T 、 a_{SiO_2} および P_{N_2} をとり、温度、全圧をパラメータにとつて a_{SiO_2} に対する P_{SiO} を求めると Fig. 5 が得られる。ここに $P_{N_2}=0.64P_T$ とした。1650°C 以下では P_{SiO} は a_{SiO_2} に対して直線的に増大し、温度がさらに高くなるにつれ、 P_{SiO} の増大する割合はさらに大きくなる。図より明らかのように平衡 P_{SiO} は 1550°C 付近ですでに $10^{-3} \sim 10^{-2}$ atm であり、1750°C では 0.1~1 atm に達している。羽口レースウェイ近傍での実測温度は 2000°C にも達しており¹⁹⁾、十分に高濃度の SiO ガスが発生しうることがわかる*。図は P_{SiO} に対しては a_{SiO_2} および温度がきわめて大きな影響をもつことを示している。一方、Fig. 6 は P_{SiO} の全圧依存性を表わしたもので、全圧の増加に伴い平衡 P_{SiO} が小さくなることを示している。図中実線は 1550°C の値、点線は 1650°C の値で、対応する縦軸の目盛は一桁違つており、ここでも温度の効果がきわめて大きいことが明らかである。図は $P_{N_2}=0.64P_T$ として計算したものであるが、とくに $a_{SiO_2}=0.3$ の場合について P_{N_2} を別の水準にとつた場合との比較がなされている。すなわち、 P_{N_2} が低下するにつれ平衡 P_{SiO} は低下している。 P_{N_2} の P_T に対する

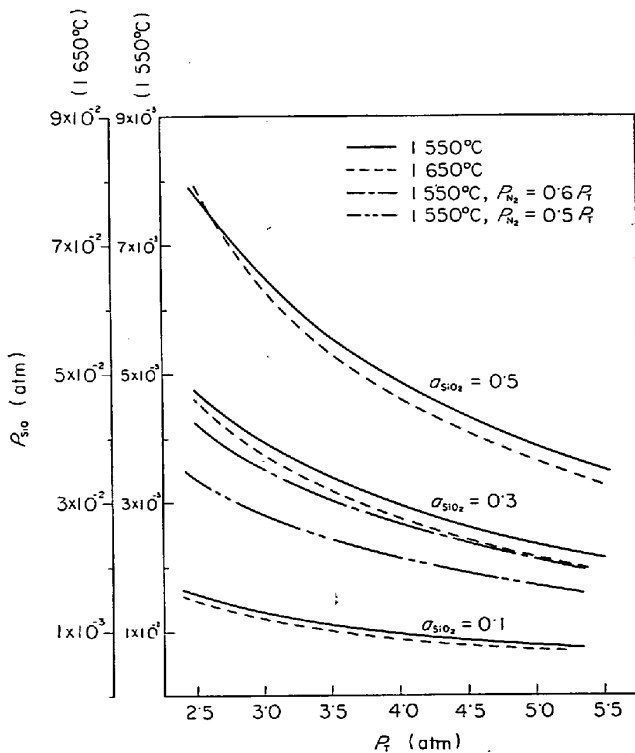


Fig. 6. The relation between P_{SiO} and P_T ($P_{N_2}=0.64 P_T$).

* 実際には溶融物自身の温度はより低いと考えられること、および送風量に対する SiO 源の相対量を考慮すべきである。

比 0.64, 0.60 および 0.50 はおのこの送風中酸素濃度 23, 24 および 34% に相当するから、この図は平衡 P_{SiO} が送風中酸素富化率を高めるにつれ低下することを示していることになる。しかし、この P_{N_2} もしくは酸素富化率の P_{SiO} に対する影響は温度や a_{SiO_2} の変化の影響に比較すれば小さいとみなすことができる。

3.2.3 SiO ガスから溶鉄への Si 移行におよぼす操作条件の影響

炉床ならびにボッシュ領域でガス相から溶鉄への Si 移行を考察する場合、共存相としてガス相および溶鉄相のみを考えればよい。溶鉄中の Si の活量を対象にすれば、これを支配する独立変数は 5 ケである。ここでは温度 T 、全圧 P_T 、 P_{N_2} のほかに P_{SiO} および a_C をとると最も都合がよい。さらに全圧および P_{N_2} は $P_T - P_{N_2}$ として与えることにより、変数を実質的に 1 ケ減らすことができる。かくして、 T 、 $P_T - P_{N_2}$ 、 P_{SiO} および a_C のうち 1 ケ (または 2 ケ) を一定値に固定し、他の 2 ケ (または 1 ケ) をパラメータにとり、残る 1 ケの変数と a_{Si} との関係を示したのが Fig. 7~9 である。Fig. 7 は 1500°C、 $P_T - P_{N_2} = 1.0$ atm のときの a_{Si} と P_{SiO} 、 a_C との関係を示す。横軸は a_C のほかに Si が希薄な場合と、Si=2% を含む場合に対応する %C によつても表わされている。Fig. 5 によれば平衡 P_{SiO} は 1550°C ですでに $10^{-3} \sim 10^{-2}$ atm に達するが、これがそのまま 2% 以上の C を含む溶鉄に十分接触すれば、溶鉄の Si 濃

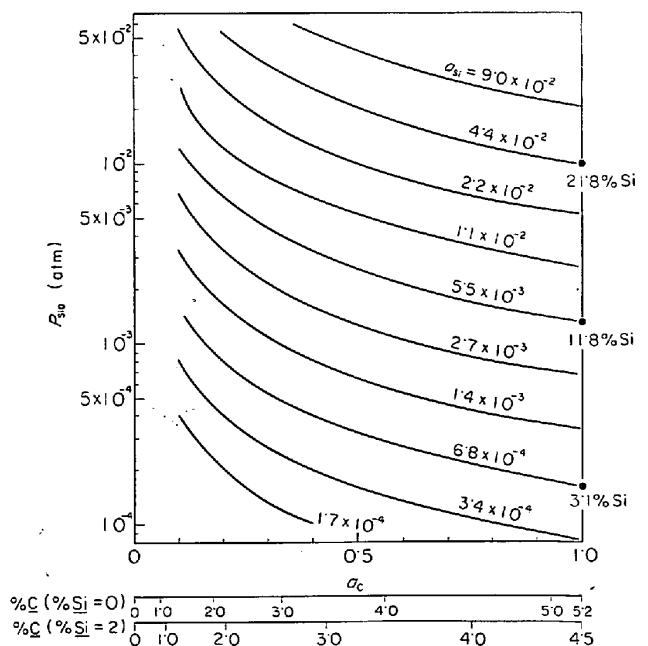


Fig. 7. Isoactivity line of Si in iron at 1500°C. $P_T - P_{N_2} = 1.0$, $P_{H_2} = 0$ ($P_T - P_{N_2} - P_{H_2} = 1.0$, $P_{H_2} = 0.1$)

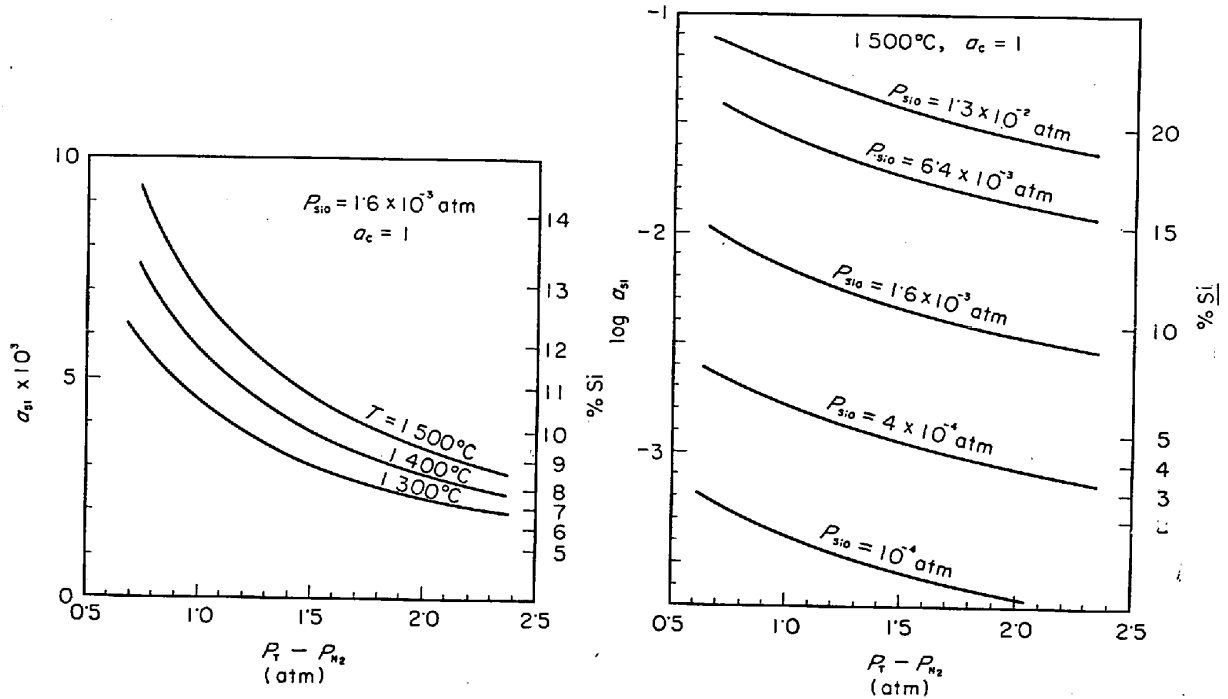


Fig. 8. The effect of temperature and P_{SiO} on Si content in iron.

度は10%近くにもなりうる。Fig. 8は炭素飽和の条件で、 $P_T - P_{N_2}$ を横軸に、 P_{SiO} と T をそれぞれパラメータにとつて、それらの a_{Si} に対する影響を示したものである。 $P_T - P_{N_2}$ の増大は全圧の増大と酸素富化率の増大の効果をあわせて表わし、 P_{CO} の増大を意味する。 P_{SiO} と T の低下につれ溶鉄中の平衡 a_{Si} は小さくなる。また $P_T - P_{N_2}$ の増大によつても a_{Si} 、すなわち溶鉄中に移行しうる最大のSi量は低下する。しかしながら、 P_{SiO} が 1.6×10^{-3} atm程度で、 $1300^\circ C$ のような低い温度においてさえも溶鉄とガス相の接触が十分な時間維持されれば、 $P_T - P_{N_2} = 1.0$ で溶鉄中のSiは10%程度にも達しうることは注目し得る。なお、ガス相に H_2 が含まれる場合には、 $P_T - P_{N_2}$ の代わりに $P_T - P_{N_2} - P_{H_2}$ をパラメータにとれとまったく同様の議論をすることができる。したがつて、Fig. 7, 8は $P_{H_2} = 0.0$ の場合に相当する。 P_{H_2} の影響がこのような形で現われることは、 P_{SiO} もしくは a_{Si} に対する H_2 の影響は平衡論的には全圧の増大もしくは P_{N_2} の低下と等価であり、 H_2 は P_{SiO} または溶鉄中に移行する最大Si量に対して負の影響をおよぼすことを示している。Fig. 9はSiの等活量線におよぼす温度および $P_T - P_{N_2}$ の効果を示している。溶鉄中のCの活量が一定の場合、一定の a_{Si} を維持するには(a)では温度の高いほど、また(b)では全圧あるいは酸素富化率の小さいほど低い P_{SiO} でよいことを表わしている。

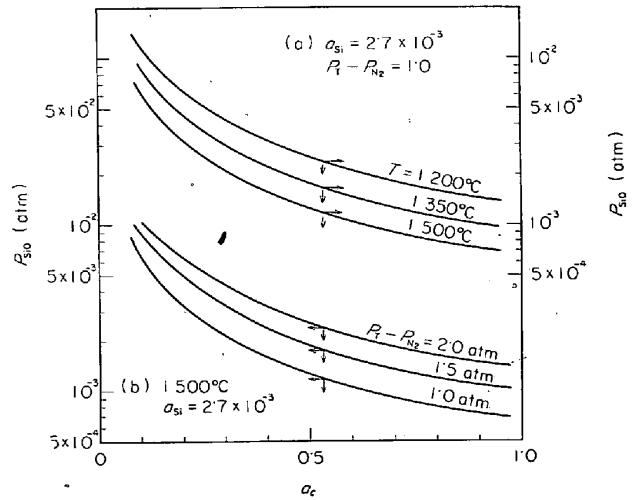


Fig. 9. The effect of temperature and $P_T - P_{N_2}$ on isoactivity line of Si.

3.2.4 SiO ガスから溶鉄への Si 移行におよぼす溶鉄中炭素の影響

すでに述べてきたように熱力学的には高炉内において高い濃度のSiOガスの発生が可能である。このガスと溶鉄の接触が十分に行なわれれば溶鉄中のSi値は通常操業において見られる値の数10倍にも達し得ることが明らかになった。しかし、Fig. 4に示したように高濃度のSiOガスは炉内を低温度、高酸素ポテンシャルの領域へ移動する過程で SiO_2 へ酸化されることが予想される。したがつて、SiOガスから溶鉄へのSi移行が行なわれるためには、熱力学的には酸素ポテンシャルが低

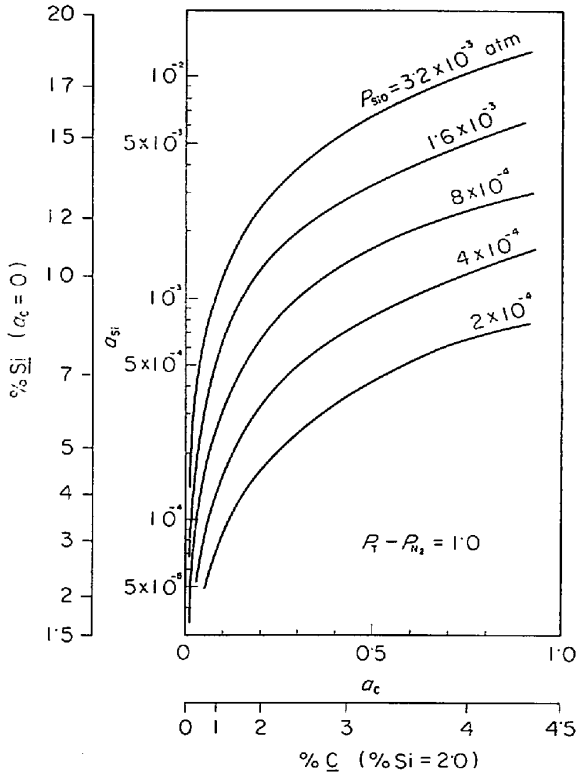
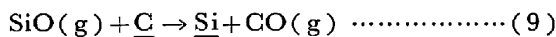


Fig. 10. The relation between a_{Si} and a_C at 1500°C.

くなければならない。一方、溶鉄の酸素ポテンシャルはCにより支配されているから、本節ではCの影響について詳細に考察する。Fig. 7 および 9 によれば、同一の a_{Si} を維持するための P_{SiO} は a_C の増加に対し直線的に減少する。一方、溶鉄中のC%は Fig. 7 の下部に示したように a_C と直線関係になく、とくにC%の低い領域では Raoult の法則より負にずれているため a_C は小さい。Fig. 10 に示すように a_C を変数にとれば、平衡 a_{Si} 、したがって溶鉄に還元される最大 Si 量は炭素濃度によりきわめて大きな影響を受けることがわかる。この状態をさらに Fig. 4 で説明する。すなわち、 $a_C = 10^{-1}$ (1600°C でほぼ 2% C, 1300°C でほぼ 0.5% C に相当²¹⁾) の場合、1400°C 以上で Si が 1% 程度の安定領域が存在する (a_C が 10^{-1} 以上であれば Si% は数% になりうる)。したがって、いま図中で矢印の方向に移動した SiO ガスが I の領域で金属鉄と接触すれば、金属鉄中に溶解している炭素により、



の反応が進行し、金属鉄中に Si が還元されることになる。しかし、I の領域を越えて II に示す P_{O_2} の高い領域に達すると SiO はほとんど還元されないことがわかる。C% は鉄の融点にも影響する。Fig. 11 は Fe-C 系の温度と C% および a_C の関係を示しており¹⁴⁾、 a_C を高

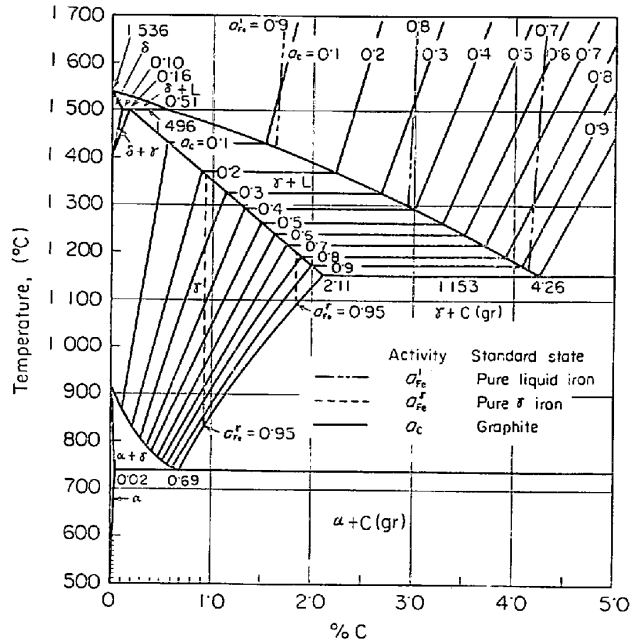


Fig. 11. Iso-activity curves for iron and carbon in the liquid and the γ -phase regions of the stable iron-graphite system¹⁴⁾.

くするためには大量のCが必要なことが明らかである。このように、SiO ガスから Si が溶鉄中に還元されるためには十分な量のCの溶解が前提となる。

ところで、高炉内において溶鉄中の炭素含有量はポッシュ上段より急速に増加し始め、羽ロレベルに達するまでに 3~4% になると報告されている¹⁹⁾²⁰⁾。また、操業中の高炉羽口より採取した溶鉄中の炭素はほぼ飽和溶解度に近いことも指摘されている¹⁹⁾。このことはつぎに示す簡単な実験によつてもある程度の裏付けが得られる。すなわち、特級試薬によるヘマタイト・ペレット (粒径: 10 ± 1 mm, 1150°C で 2 hr 焼成) とコークス (粒径: 15 ± 1 mm) を ore/coke=3 (重量比) の割合で混合し、内径 70 mmφ の反応管に充填する。これを 30% CO, 70% N₂ の還元ガス (流量: 40 l/min) 中で Fig.

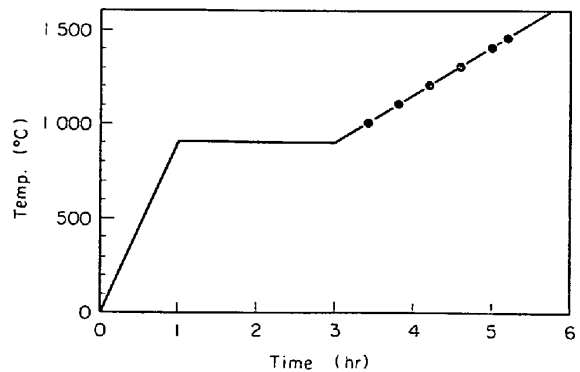


Fig. 12. Heating curve of the reduction of iron oxide pellets by cokes.

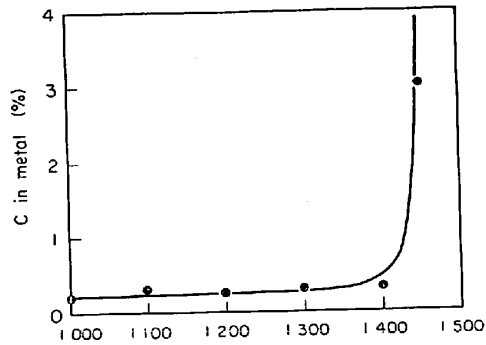


Fig. 13. Carbon content in metallic iron.

12 の温度条件で還元し、1 000°C, 1 100°C, 1 200°C, 1 300°C および 1 450°Cにおける還元鉄中への吸炭量を求め Fig. 13 の結果を得た。この結果によれば、鉄中への吸炭は金属鉄とコークスの接触によつて行なわれ、1 400°C を越えると（この温度は高炉内ボッシュ上段の温度に相当する）反応は急速に進行して溶鉄を生成し、溶鉄とコークスの接触面の拡大により溶鉄中炭素含有量は高くなると推定される。したがつて、溶鉄がレースウェイ付近に降下するまでに溶鉄の吸炭は十分行なわれ、SiO₂ ガスと溶鉄中溶解炭素の反応が進行しやすくなるものと考えられる。なお、CO による溶鉄中の吸炭反応速度は非常に遅いことが実験的に確かめられている²³⁾。

炭素の溶解は金属鉄の融点低下をもたらす、速度論的にも重要な因子と考えられるが、これらの点は縫部ら¹⁰⁾の研究によつても指摘されている。

4. 高炉での具体例に関する考察

いままで主として SiO₂ ガスから溶鉄中への Si 移行について考察してきたが、現実の高炉内での Si 移行に関し、現在まで得られている事例にそつて二、三の考察を加える。

4.1 羽口水準以下での Si 移行が顕著な場合

第一の例は Fig. 14 に示すように、溶鉄中 C および Si の濃度がともに羽口水準以下において増大する場合である²⁰⁾。羽口水準において溶鉄中 Si 濃度に増加が見られないのはその時点において溶鉄の吸炭が十分進行していないことが原因したと考えられる。したがつて、この場合はスラグ層を溶鉄が滴下する過程で反応が進行すると考えられ、スラグ中の FeO 濃度が低いことが条件となるが、この条件が満足されていると仮定すればつぎのように解釈できる。

さきに説明したように炉床部湯だまりでの最終 Si 濃度に達するには、スラグ-メタル静止層での反応だけでは不十分で、速度の大きいスラグ-メタル反応を考えなければならない。一つの機構として、溶鉄粒がスラグ層

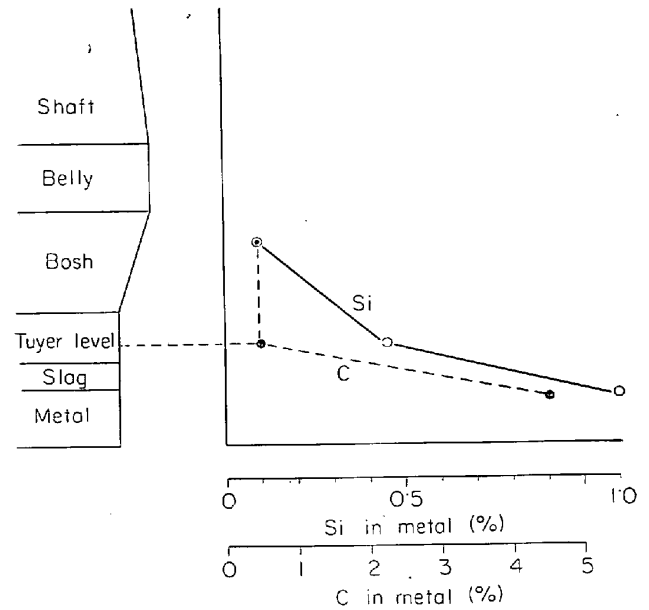


Fig. 14. Variation of C and Si in metal²⁰⁾. (C and Si increased mainly under tuyer level).

中を滴下する過程での反応を考えれば、この過程では静止層よりもスラグ-メタル界面積が大きいから反応速度の増大が期待される。ここで、重量 M の溶鉄が半径 r の溶鉄粒群になるとすればその界面積は (10) 式で表わされる。

$$S_1 = \frac{M}{4/3 \pi r^3 \rho} \times 4\pi r^2 = \frac{3M}{r\rho} \dots\dots\dots (10)$$

ここに ρ は溶鉄の密度である。スラグ-メタル静止層の有効接触面積が全面積の 1/2 であると仮定すれば、炉床半径 R の炉のスラグ-メタル静止層の界面積は、 $S_2 = \pi R^2/2$ であるから、 S_1 と S_2 の面積比は、

$$\text{Ratio}(s) = \frac{S_1}{S_2} = \frac{6M}{\pi \rho r R^2} \dots\dots\dots (11)$$

となる。一方、スラグ層を溶鉄が滴下する時間、すなわち、スラグ-メタルの接触時間は、スラグ層高を l 、滴下速度がストークス速度 v_0 、

$$v_0 = \frac{2}{9} \times \frac{r^2(\rho - \sigma)}{\eta} g \dots\dots\dots (12)$$

にしたがうとすると、(13) で表わされる。ここに σ はスラグの密度、 η はスラグの粘度、 g は重力の加速度である。

$$t_1 = \frac{l}{v_0} = \frac{2r^2(\rho - \sigma)g}{9l\eta} \dots\dots\dots (13)$$

さらに、炉床部の湯だまりでのスラグ-メタル静止層の接触時間を t_2 とし、(14) 式を導入する。

$$\text{Ratio}(t) = \frac{t_2}{t_1} = \frac{2r^2(\rho - \sigma)gt_2}{9l\eta} \dots\dots\dots (14)$$

いま、溶鉄粒がスラグ層中を滴下する場合の利点を主としてスラグ-メタル界面積の増大による反応速度の増大と考えれば、少なくとも、

$$\frac{\text{Ratio}(s)}{\text{Ratio}(t)} = \left(\frac{6M}{\pi \rho r R^2} \right) / \left(\frac{2r^2(\rho - \sigma)gt_2}{9l\eta} \right) = \frac{27Ml\eta}{t_2\pi\rho r^3R^2(\rho - \sigma)g} \geq 1 \dots\dots (15)$$

すなわち、

$$r \leq \left(\frac{27Ml\eta}{t_2\pi\rho R^2(\rho - \sigma)g} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (16)$$

が成立しなければならぬ。ここで、 $t_2 = 9 \times 10^3 \text{ sec}$, $M = 4 \times 10^3 \text{ g}$, $l = 5 \times 10 \text{ cm}$ と仮定し、 $\eta = 4 \text{ poise}$, $\rho = 7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R = 5 \times 10^2 \text{ cm}$, $\sigma = 3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ および $g = 980 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ を代入すれば、

$$r \leq 0.22 \text{ cm} \quad (d \leq 0.44 \text{ cm})$$

である。つまり、界面積の増大の効果が現われるためには溶鉄粒径 d は約 5 mm 以下でなければならない。

スラグ層中を溶鉄が落下する場合、スラグ-メタル界面積の増大のみではなく、落下運動による界面の乱れなどの効果により、単位界面積を通過する Si のフラックスはスラグ-メタル静止層の場合よりも 10~15 倍大きいとされている。また、スラグ層中の溶鉄粒の落下速度はストークス速度よりも遅いといわれており、FeO が少なく溶鉄粒径が 5 mm 以下の条件が満足されていれば、スラグ層滴下中での Si 移行速度も十分大きい可能性がある。Fig. 14 の例はこのような場合と考えられる。

4.2 羽口水準での Si 移行が顕著な場合

第二の例は Fig. 3 に示すように羽口水準で溶鉄中 Si 濃度が数%まで上昇し、以後羽口水準から湯だまりまでの間に 1%以下まで減少する場合である¹⁸⁾。

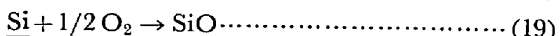
この場合、羽口水準で Si の移行の機構として SiO を媒介とした経路が考えられる。この経路の可能性は羽口水準までの吸炭量によつて保証される。

Fig. 10 より炭素飽和の溶鉄中の Si 濃度は $P_{\text{SiO}} \approx 10^{-4}$ で ~5% に達することが可能であり、Fig. 3 に示した羽口水準での Si 濃度 3% は十分説明することができる。この高 Si 濃度は現実高炉でも認められる¹⁹⁾。

羽口水準で 3% の Si を含有した溶鉄が炉床湯だまりでの Si 濃度の溶鉄に到着するためには、この間に Si の酸化反応が必要である。酸化反応としては、



$$\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$$



などが考えられる。ここで (17) 式の M を Fe として考

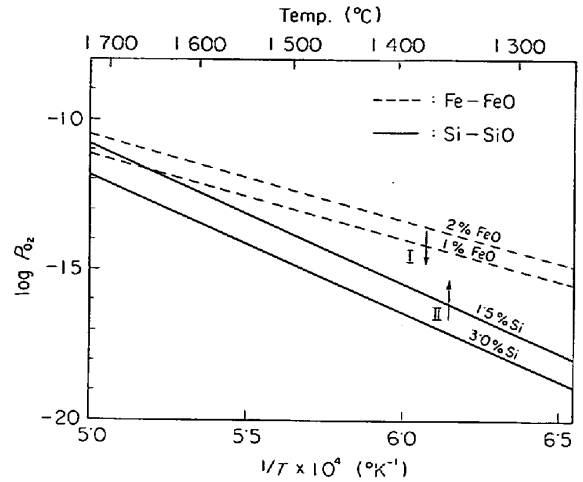
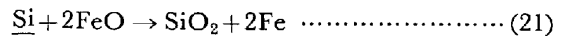
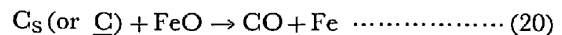


Fig. 15. $\log P_{\text{O}_2} - T$ diagram. (Oxydation of Si with FeO)

察する。ベリー、ボッシュ部で数%の FeO を含んだスラグが湯だまり部での ~0.3% の FeO を含んだスラグに到着するには FeO の還元反応が必要である。FeO の還元剤としては Si, コークス C_s, C が考えられるから、



の可能性が大きい。(21) については熱力学的には Fig. 15 で説明される。すなわち、1% 以上の FeO を含んだスラグと 3% 程度の Si を含んだ溶鉄が接触すると、FeO 含有量は矢印 I の方向、Si 含有量は矢印 II の方向に移行する。いずれも減少の方向に進む。

このようにスラグ中の FeO 含有量は高炉内での Si 移行を考える上で重要である。これは次の例からも明らかである。Fig. 3 に示すように試験高炉からの採取試料によると、炉内ベリー部付近に降下した鉍石の還元率と溶鉄中 Si 濃度との間には明りょうな相関がある¹⁸⁾。すなわち、低還元率の鉍石が降下した領域から生成した溶鉄中の Si 濃度は羽口水準に達しても比較的低値にとどまる(点線の Si 濃度変化)。この原因としてつぎのような現象が考えられる。第一に、低還元率の鉍石が降下する領域では FeO を多く含むスラグも同時に降下するため直接還元が起こり、高還元率の領域に比較して温度水準が低下する。したがって、SiO の発生あるいは SiO と炭素含有溶鉄との反応が抑制される。第二は FeO を多く含むスラグが降下する場合、その領域での酸素分圧の上昇により SiO の SiO₂ への再酸化が起こり、SiO 分圧が低下する。したがって、SiO と炭素含有溶鉄との反応速度が低下する。さらに、低還元率の鉍石が降下すること自体、鉍石と還元ガスの相対比が平均よりも低いことの反映であるとも考えることができ、その点からも P_{SiO} が同じでも他の領域に比較して金属鉄に吸収

される Si の相対濃度は小さくなる。

以上から高炉内でのスラグ中の FeO 含有量の検討は高炉内の Si 移行反応を解析するうえで今後の重要課題である。

MnO についても同様であり、たとえば Fig. 3 の試験高炉のデータによれば、Mn の変化は Si の変化に一段遅れて現われており、Si と Mn は異なる反応機構すなわちおのおの気-液反応と液-液反応とで還元されていること、ならびに溶鉄中の Si が MnO の還元に寄与しうることが推測される。

4.3 炉床半径方向に関して Si 移行量に分布がある場合

炉床部に降下する溶鉄が炉床半径方向にどのような割合で分布しているかについては現時点では明らかにされていない。したがって、ここで定量的な議論は不可能であるが、降下する溶鉄は炉床半径方向に分布をもつてると仮定して考察を進める。

羽口前レースウェイ周辺において温度の半径方向の分布は炉芯方向にむかうにつれ、急速に低下する。すでに述べたように低温になるにしたがって SiO の分圧は低下するから SiO の分圧も炉床半径方向に対して分布をもつことになる。

以上の点から、降下する溶鉄が炉芯に近いほど、その溶鉄は低温、低 SiO 分圧の領域を通ることになる。したがって仮りに多量の炭素を溶解していても溶鉄への Si 移行量はこの領域では少ない。このように考えると実際の高炉の羽口付近から採取した溶鉄中の Si 値は値が最も大きいもので炉芯に近づくにしたがってその値は次第に低くなるであろう。結局、出鉄口から排出される溶鉄の Si 値は温度、 P_{SiO} の高い領域、あるいは低い領域を降下してきた溶鉄が混合した結果としての平均値と考えることもできる。混合が炉内のどの領域で活潑に行なわれるかについてのデータはないが、湯だまり部での溶鉄の混合は起こりにくいとされているから出鉄中の溶鉄中の Si 値は時間とともにかなり変動することが予測される。

4.4 炉内容積と溶鉄中 Si 濃度の関係

Fig. 5 によると SiO ガスの分圧は温度、 a_{SiO_2} の高いほど、また全圧 P_T の低いほど大きい。したがって、全圧 P_T の高い大型高炉ほど発生する SiO ガスの分圧は小さく、溶鉄中 Si 値は小さくなるはずである。もちろん、この場合炉内の熱レベル、たとえば溶鉄温度は一定と仮定する。送風圧の溶鉄中 Si に対する影響は現実の高炉でも認められている²⁷⁾。すなわち、送風圧が高くなるほど溶鉄中の Si 値は低下しており、この状態を Fig. 16 に示す。もちろん、送風圧が高いことは送風量

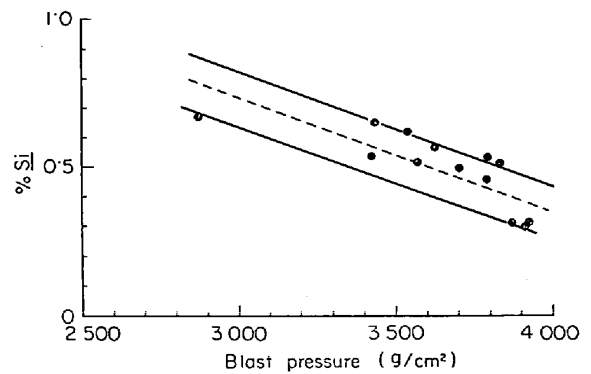


Fig. 16. The relation between Si content in pig iron and blast pressure²⁷⁾.

が増加していることに対応し、操業度が向上して装入物の降下速度が速くなることも考慮する必要がある。このように大型高炉になるほど同レベルの Si 値を保つためには炉床温度を高くする必要があると考えられる。この現象も現実の高炉において確認されている²⁸⁾。

つぎに P_{SiO} に対して a_{SiO_2} が大きな影響をもつことは、SiO を媒介とした Si 還元の立場から考えれば、炉内への SiO₂ の装入形態により溶鉄中の Si 値が変わりうることを示している。すなわち、 a_{SiO_2} の高いと考えられるコークス中灰分による SiO₂ 装入量の減少は Si 値の低下をもたらすことが予想され、たとえば、燃料などの大量吹きこみによるコークス比の低下は炉内の P_{N_2} 低下による効果とあいまつて溶鉄中 Si 値の低下に寄与すると考えられる。

現実の高炉での現象を SiO を媒介とした反応により予測していくためには、炉内状況の把握と共に、SiO 反応の速度論的知見をさらに深める必要があるが、熱力学的考察のみである程度の現象の解釈をなすことは、今後炉内反応を考える場合に気-液反応の寄与の重要性を示すものとして注目される。

5. 結 言

高炉内における SiO₂ の還元に関し、主としてコークス中に含まれる SiO₂ に着目して羽口付近における SiO ガス発生の可能性を論じ、溶鉄への Si 移行に対する SiO ガスの寄与を熱力学的に検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) スラグ中に FeO が約 0.3%含まれている場合には、溶鉄中に溶解する平衡 Si 濃度は一般に高炉から出鉄される溶鉄中 Si 濃度である 0.5~0.8% よりも低値である。しかし、この場合化学分析の際スラグから完全に除去することが困難な金属粒鉄が FeO 分析値に与える誤差に注意することが必要で、今後の検討課題であ

る。

(2) 高炉内における SiO_2 還元経路の一つとして SiO ガスと炭素含有溶鉄との反応は重要な役割を果たしている。

(3) 羽口前レースウェイ付近の高温、低酸素分圧下ではかなりの濃度の SiO ガスが発生しうる。その場合、 SiO ガスの分圧は温度、 a_{SiO_2} が高いほど大きくなり、全圧が増すほど小さくなる。さらに P_{N_2} が小さくなる、すなわち P_{CO} が大きくなるにしたがって P_{SiO} は小さくなる。つまり、送風中酸素濃度を増すと P_{SiO} の平衡値は小さくなる。

(4) 溶鉄中の Si の平衡濃度は炉の熱レベルが一定であれば、全圧の増加ならびに送風中酸素濃度の増加により低下する。ただし炉の熱レベルは一定とした場合である。さらに、 P_{H_2} を上昇することは全圧の増大もしくは P_{N_2} の低下と等価であるから、 P_{H_2} 上昇に伴い溶鉄中 Si 濃度は低下する。

(5) SiO ガスから溶鉄中に Si が移行するためには、溶鉄中に十分な炭素が溶解していなければならない。金属鉄中の炭素濃度が低い場合には、 SiO ガスの大半は酸化されて SiO_2 になる可能性が大きい。再酸化後の SiO_2 の挙動は以後の還元に対して速度論的に重要な意味をもつと考えられるが、これは今後の課題である。

(6) 羽口水準に達するまでに溶鉄中への吸炭反応が十分進行しない場合には、溶鉄中への Si 移行の主経路はスラグ層中を溶鉄粒が滴下する際のスラグ-金属反応と考えられる。ただし、この場合、スラグ中の FeO 濃度は低くなければならない。

(7) SiO ガスが羽口レースウェイ付近で $10^{-4} \sim 10^{-3}$ atm 程度発生すれば、炭素飽和の溶鉄に溶解しうる Si の平衡濃度は 1500°C において 5% 以上に達する。

(8) 溶鉄中の Si 濃度が羽口水準で $\sim 3\%$ に達し、それ以後湯だまりまでの間で酸化されるとすれば、その酸化剤としてはスラグ中の FeO 、 MnO が考えられるが、さらに、 CO_2 、 O_2 なども重要な役割を果たすと考えられ今後の検討課題である。

(9) 炉床半径方向に関し、降下する溶鉄量に分布があるとすれば、出鉄された溶鉄中の Si 濃度は温度、 P_{SiO} の異なる領域を通過してきた溶鉄が混合した結果としての平均値と考えることもできる。

(10) 大型高炉になるほど同一熱レベル、たとえば同一出鉄温度下での溶鉄中 Si 値は低下する傾向を示す。

本稿を終るにあたり有益な議論をしていただいた東京大学工学部助教授 佐野信雄博士、川崎製鉄技術研究所

岡部俠児製鉄研究室長および東北大学選鉱製錬研究所教授 大森康男博士に感謝の意を表す。

文 献

- 1)-(a) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1956), p. 833, p. 1823
- (b) 川合, 森, 井口: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 761
- (c) 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1437, p. 1447
- (d) E. T. TURKDOGAN, P. GRIVISON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 264
- (e) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 264
- 2) 大谷, 徳田: 学振第 54 委員会, 反応小委員会資料 (Dec. 1968)
- 3) 大谷, 徳田: 金属関係学協会東北支部連合第 6 回研究発表会資料, Nov. (1968), p. 72
- 4) 岩本, 石井, 吉井: 鉄と鋼, 56 (1970), S. 14
- 5) J. CORDIER: Steelmaking (The Chipman Conf.), (1965)
- 6) A. DECKER and R. SCIMAR: CNRM, Sept. (1967), p. 37
- 7) 金, 館: 学振第 54 委員会, 反応小委員会資料 (Feb., 1967)
- 8) 板谷, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 53 (1967), S. 176
- 9) 菊地, 黒沢, 柳橋: 金属誌, 32 (1968), p. 866
- 10) 縫部, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 965
- 11) 岡部, 樋谷: 鉄と鋼, 56 (1970), S. 13
- 12) A. S. VENKATRADI and H. B. BELL: JISI (1969) Aug., p. 1110
- 13) A. S. VENKATRADI and H. B. BELL: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2319
- 14) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. II, (1963)
- 15) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 16) J. J. BOSELEY et al.: J. Metals, (1959), Sept. p. 610
- 17) R. JON et al.: CNRM, (1968), June p. 3
- 18) 学振第 54 委員会資料 (日本鋼管技研), 54 委-1157 (July, 1970)
- 19) 学振第 54 委員会資料 (川崎製鉄技研), 54 委-1146 (Feb, 1970)
- 20) 学振第 54 委員会資料 (八幡製鉄技研), 54 委-1159 (July, 1970)
- 21) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th edition, (1967)
- 22) 板谷, 後藤, 染野: 学振第 54 委員会資料, 54 委-1090, (Oct., 1967)
- 23) 樋谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 58 (1972), 2 p. 231
- 24) 製鉄部会資料 (八幡製鉄), 鉄 29-1-自 (2)
- 25) 館 充: 私信
- 26) I. P. BARDIN (Editor): Physical and Process Metallurgy and Physicochemical Research Method (1961)
- 27) 学振第 54 委員会資料 (新日鉄, 名古屋製鉄所), 54 委-1193, (Feb, 1971)
- 28) 樋口, 塩原: 鉄と鋼, 55 (1969), S. 8