

## 論 文

UDC 669.162.263.43 : 543.27.05

## 垂直ゾンデによる高炉内反応とアルカリの循環に関する検討\*

板 谷 宏\*\*・福 武 剛\*\*\*

岡 部 俠 児\*\*・長 井 保\*\*\*\*

## Investigation of Reactions and Alkali Circulation in the Blast Furnace Stack by the Use of Vertical Probes

Hiroshi ITAYA, Tsuyoshi FUKUTAKE,  
Kyōji OKABE, and Tamotsu NAGAI

## Synopsis:

The vertical distribution of gas compositions, temperature, and pressure in the blast furnace stack, and also dust in shaft gas were investigated by the use of vertical probes. Furthermore, the water vapor content was determined by the dew point measurement.

Following results were obtained.

- (1) Water gas shift reaction was in equilibrium in the temperature region higher than 800°C.
- (2) The rate of indirect reduction of iron oxide showed a maximum between 1 000 and 1 050°C and then decreased with formation of the shell of iron reduced.
- (3) The rate of solution-loss reaction was controlled by the rate of indirect reduction of iron oxide in the temperature range higher than 900°C. The rate of solution-loss reaction  $R_{\frac{S}{2}}$  was expressed as follows.  

$$R_{\frac{S}{2}} (\text{kg mol c/m}^3 \text{ bed. hr}) = k_S (p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}) \rho_C (\%C/100) \cdot (1/M_C)$$

$$k_S (1/\text{hr}) = 5.4 \times 10^{11} \exp(-67\,000/RT)$$
- (4) Measured concentration of water vapor differed from that of calculated on the basis of mass-balance. The difference corresponded to the hydrogen content of heavy oil injected.
- (5) Vapor pressure of potassium was estimated at  $8.2 \times 10^{-4}$  atm in the temperature range from 1 000 to 1 200°C and  $3.7 \times 10^{-4}$  in the range from 900 to 1 000°C.

## 1. 結 言

高炉内で起こる現象を直接観測する手段として、改修時の解体調査<sup>1)~3)</sup>がある。この方法は炉内の装入物の情報、特に炉内位置と装入物の状態変化の関係を明らかにする。しかし、休止後短時間に冷却するとはいえ、冷却中の装入物の降下や化学反応が認められ、操業時の状態を完全には現わさない。さらに、化学反応や伝熱の主役となるガスに関する情報が得られないという欠点がある。

そこで、操業中の情報を得る手段として、すでに報告されている<sup>4)~10)</sup>垂直ゾンデによる炉内のガス採取法に

今回いくつかの改良を加え、以下の項目に解析を加えるべく計画した。

1) 高炉内での間接還元反応、ソリューションロス反応、水性ガス反応などの主要な反応への  $\text{H}_2\text{O}$  の関与は明らかであるが、従来の報告では水蒸気濃度は測定されず、物質収支より計算した値を用いて各種の反応が検討されている。しかし、これらの反応を解析するにはガス中の水蒸気濃度の測定は重要な意味を持ち、実測値を用いた解析が必要である。

2) 炉内から採取した鉱石、コークスなどにアルカリ化合物の付着が認められ、またコークスのガス化にアルカリ金属が触媒効果を持つと言われるが、炉内でのアル

\* 昭和50年9月17日受付 (Received Sept. 17, 1975)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-machi Chiba 280)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*\*\*\* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

カリ金属の形態、蒸気圧、循環、各種炉内反応への影響などは明らかでない。

3) 製鋼用銑に比べ鋳物銑は高温で操業されるが、両者の温度分布、ガス組成、各種の反応の起こる位置などの相異は明らかでない。

以上の点を検討すべく、千葉第1高炉において新たに露点式水分計を導入し、垂直ゾンデによるガス、温度、圧力の測定と炉内ダストの採取を行ない、間接還元反応、ソリューションロス反応、水性ガス反応、ダスト形態、アルカリの循環に興味ある結果を得たので報告する。

## 2. 装置および測定方法

調査に用いた垂直ゾンデは外径 43φ、内径 30φ のステンレス製で、全長 25m と 20m の2種類である。ゾンデ先端には 4φ のガス採取孔を 53 個設けてある。ゾンデ上端から 9.5m は水蒸気の凝縮を防止するためのゾンデに内蔵したヒーターにより 80°C に保温した。なお、それ以下の 9.5~14m の部分には脱着可能なアスベスト外套を装着し、ゾンデと外套の空隙に深差し孔より噴出する炉頂ガスを導入し、ヒーター内蔵部が深差し孔に達するまで保温を行なつた。ゾンデ上端からガス採取管までは内径 10φ のテフロンチューブを使用し、マン

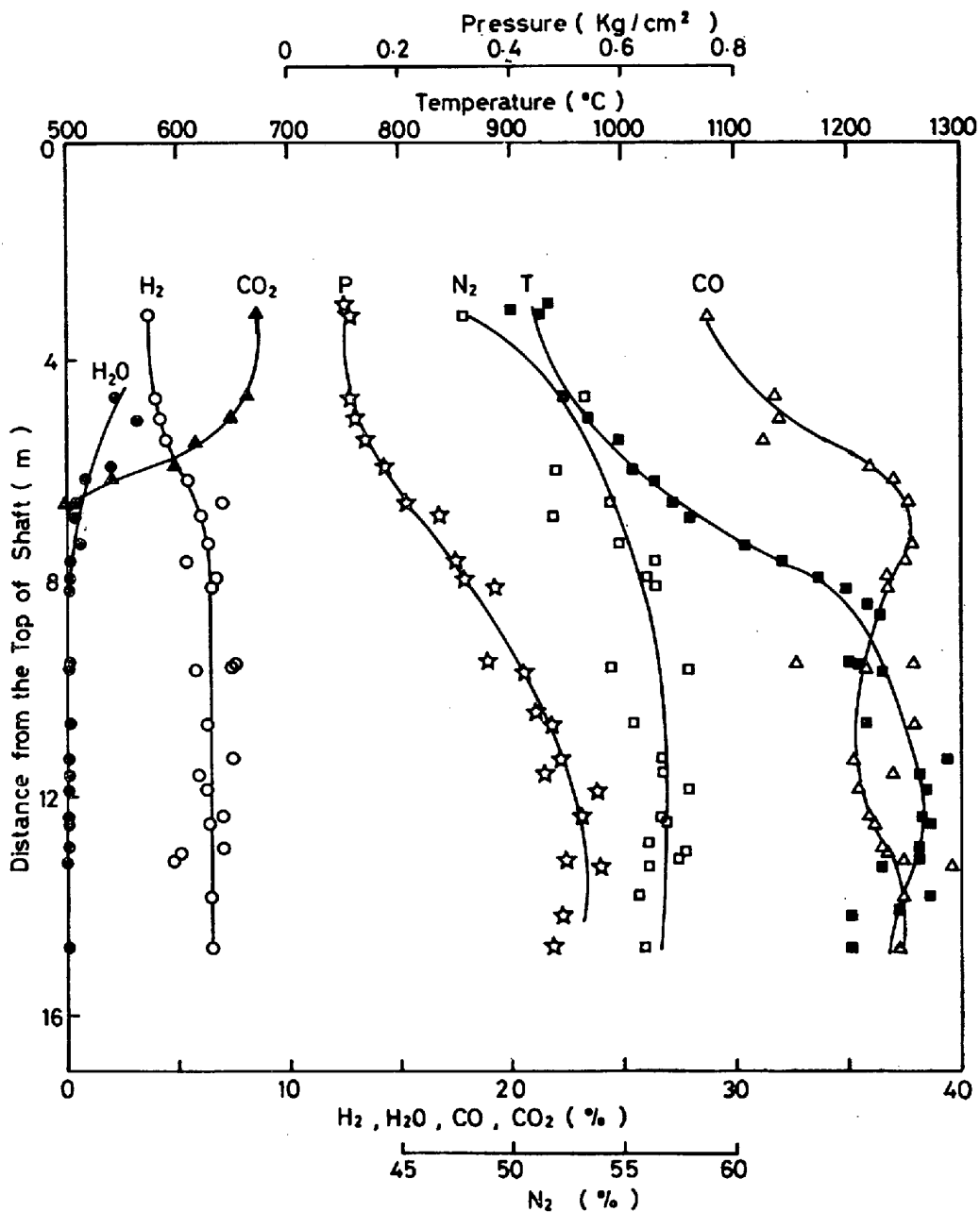


Fig. 1. Vertical distribution of gas composition, pressure and temperature.

トルヒーターで 80°C に保温した。水銀マンメーターを除く各種測定器はすべて 1 つのキャビネットボックスに収め同じく 80°C に保温した。ガスは 10 min または 0.5 m 間隔で採取した。ガス中の水蒸気の含有量の測定は露点方式による EG & G 社製 Model 992 自動露点計を用いた。測定可能な露点範囲は -40°C ~ +93°C、精度は 0.5% である。ゾンデの降下状況はゾンデにつけた刻印により測定した。H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> はガスクロマトグラフにより分析した。装置、測定方法は前報<sup>9)</sup> とほぼ同一である。

炉内ダストはポア径 0.5 μ のメンブレンフィルターに 60 ないし 380 l のガスを通し、フィルター上に採取し

た。採取したダストは吸湿性が激しいため、直ちに X 線回折による同定を行ない化学分析を行なった。

### 3. 測定結果

Fig. 1, Fig. 2 に測定結果の一例を示す。Fig. 1 は鋳物鉄精錬時、Fig. 2 は製鋼用鉄精錬時の結果である。前報にも報告したように温度、圧力、ガス組成の分布は測定ごとに異なり、炉内状況が時間経過とともに変化していると推定される。

普通鉄、鋳物鉄精錬時ともに前報の場合よりも高熱レベルで操業されていることを反映し、100 ないし 200°C 高温側にずれた温度分布を示した。両鉄精錬時を比較す

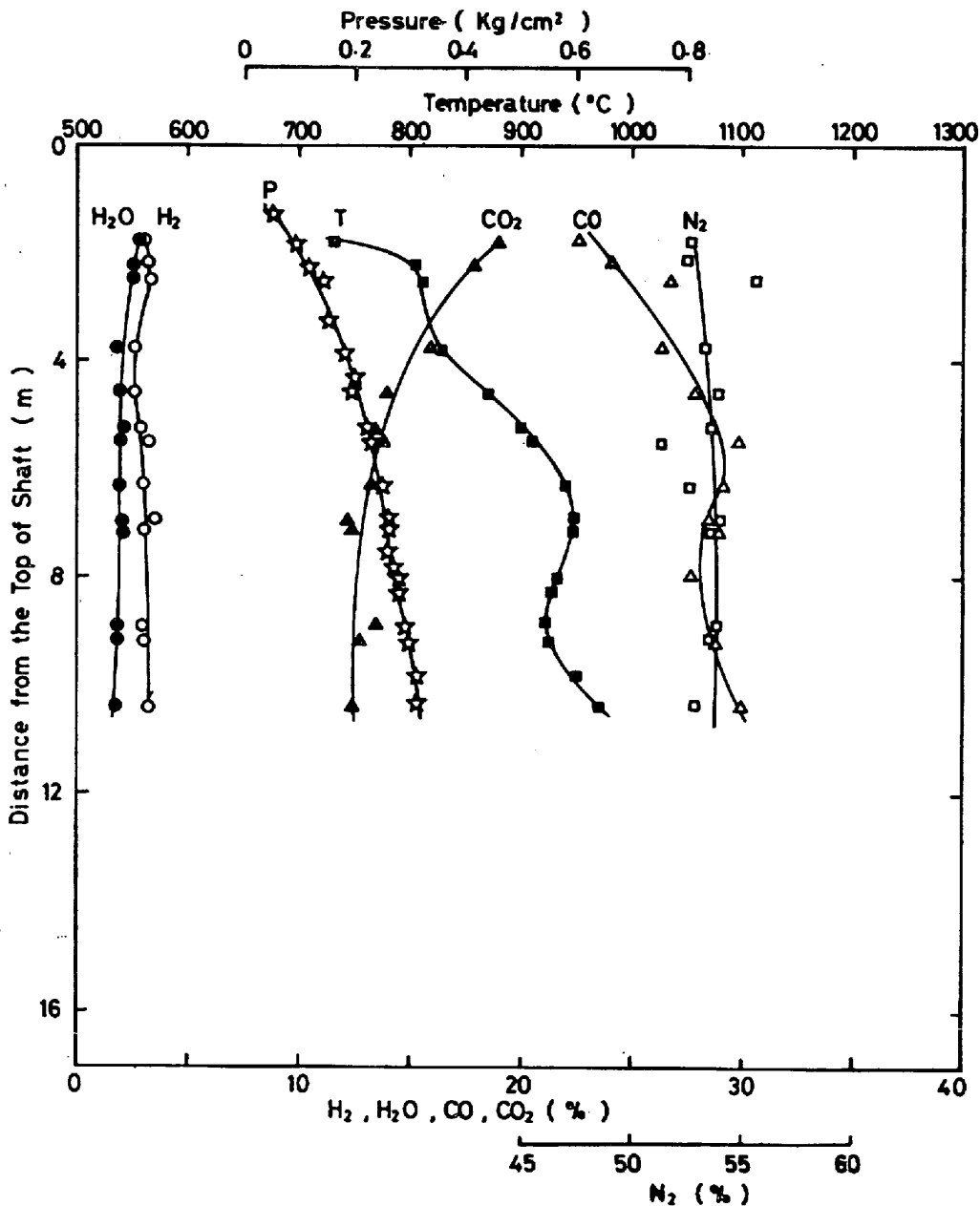


Fig. 2. Vertical distribution of gas composition, pressure and temperature.

Table 1. Chemical composition and results of X-ray analysis of dust.

No.	Distance (m)	Temp. (°C)	Weight (g)	Sampled gas (Nl)	Dust (g/Nm³)	Chemical composition (%)						X-ray Analysis		
						K	Na	Zn	Si	Cl	S	Zn	ZnCl₂·4Zn(OH)₂	KCl
1	5.83	912	0.023	383	0.06							○	○	
2*	6.00	910	0.013	74	1.80	36.2	1.6	7.3						○
3*	6.50	960	0.428	80	5.35	10.6	2.9	1.7						○
4	7.35	973	0.165	78	2.11							○	○	
5*	8.00	985	0.207	96	2.16	19.5	2.9	5.1						○
6*	9.00	986	0.349	74	4.72	19.8	3.6	3.2						○
7	9.28	925		143		9.5	1.4					○	○	
8*	9.50	1096	0.451	60	7.51	29.1	2.8	1.5						○
9*	9.50	1210	1.961	203	9.66	7.1	2.9	0.8						
10	10.50	1054	0.600	250	2.40	35.0	0.72	11.8	5.0	1.2		○		
11*	10.50	1140	0.566	110	5.14	22.3	2.7	2.8						○
12	14.50	1278	0.969	117	8.30					2.4	0.41			○

\* Foundry Pig Iron

ると錆物銑の場合の方が高い温度分布を示している。温度分布には 900 ないし 1000°C 付近で一度温度降下をしたのち急速な温度上昇を示す例と、緩やかな変化をしたのち急速に上昇する例の 2 種類のパターンが観察された。

H<sub>2</sub>O 濃度は炉上部より下部に向つて減少する傾向を示すが、H<sub>2</sub> は増加するもの、シャフト中段で増加したのち減少するもの、あまり変化しないものの 3 種類の変化を示した。CO、CO<sub>2</sub> 濃度は対称的な変化を示し、変化の仕方に緩急はみられるものの CO<sub>2</sub> は上部から下部に向つて減少し、CO は増加する傾向を示す。炉内ガス圧力は他の測定データに比べ測定ごとの変動は小さく、単調に増加し、ストックライン下 2m で 0.05 kg/cm<sup>2</sup>、10m で 0.3 kg/cm<sup>2</sup> であつた。

炉内ダストの化学分析値と X 線回折による同定結果を Table 1 に示す。得られたダストは吸湿性の激しい純白な微粉であつた。ダストは K を 10 ないし 36% 含み、金属 Zn、ZnCl<sub>2</sub>、KCl、Zn(OH)<sub>2</sub> の存在が確認された。しかし No. 10 の試料の化学分析値から KCl 以外のアルカリ金属化合物が相当存在すると考えられる。表中の○印は X 線回折により存在が確認されたことを示す。化学分析の空欄は試料不足により分析不能であつた。

#### 4. 考 察

##### 4.1 水性ガス反応

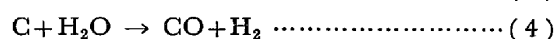
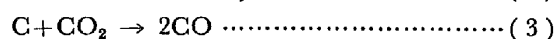
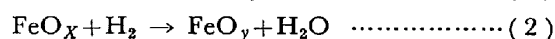
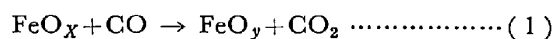
炉内ガス反応で H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> の関与する反応には CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ CO + H<sub>2</sub>O なる水性ガス反応がある。水性ガス反応の速度は大きい、炉内では平衡に達しているか否か、また平衡に達しているとすればいかなる温度域で達しているかは明らかでない。

シャフトガスに H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O として含有される水素量の分布を Fig. 3 に示す。図中の縦軸に平行な直線は送風湿分と重油吹込量から計算した送風 1 Nm<sup>3</sup> 当りの水素含有量である。実測値の変動は大きく、計算値に対して約 3 g/Nm<sup>3</sup> 変動する。この変動幅は重油燃焼の時間変動を示すと考えられる。物質収支による H<sub>2</sub>O 濃度の推定値はこの変動の影響を受けることは明らかである。

本実験で測定した CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 濃度から計算した  $p_{CO_2} \cdot p_{H_2} / p_{CO} \cdot p_{H_2O}$  と温度の関係を Fig. 4 に示す。図中の実線は水性ガス反応の平衡定数である。実測値と計算値はよく一致する。しかし、詳細に検討すると 800 ないし 950°C で良く一致し、950°C 以上ではばらつきが大きい。また 800°C 以下では実測値が計算値より大きいのは装入物中の結合水の活発な蒸発にもかかわらず水性ガス反応が追いつかぬため平衡に達しないと考えられる。950°C 以上ではばらつきの大きいのはガス分析精度なかでも CO<sub>2</sub> の分析値の精度が原因と考えられる。950°C 以上では CO<sub>2</sub> 濃度は 1% 以下となり、相対誤差が大きくなる。CO 濃度は大きく、H<sub>2</sub> は 2 ないし 3% とほぼ一定である。さらに H<sub>2</sub>O の測定精度は 0.5% と良い。CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O の測定精度は良いが CO<sub>2</sub> の測定精度が低下するためと考えられる。したがつて、炉内の 800°C 以上の領域では水性ガス反応の速度は大きく平衡が成立していると考えられる。

##### 4.2 酸化鉄の間接還元反応、ソリュージョンロス反応

酸化鉄の間接還元反応とソリュージョンロス反応は次式で表わされる。



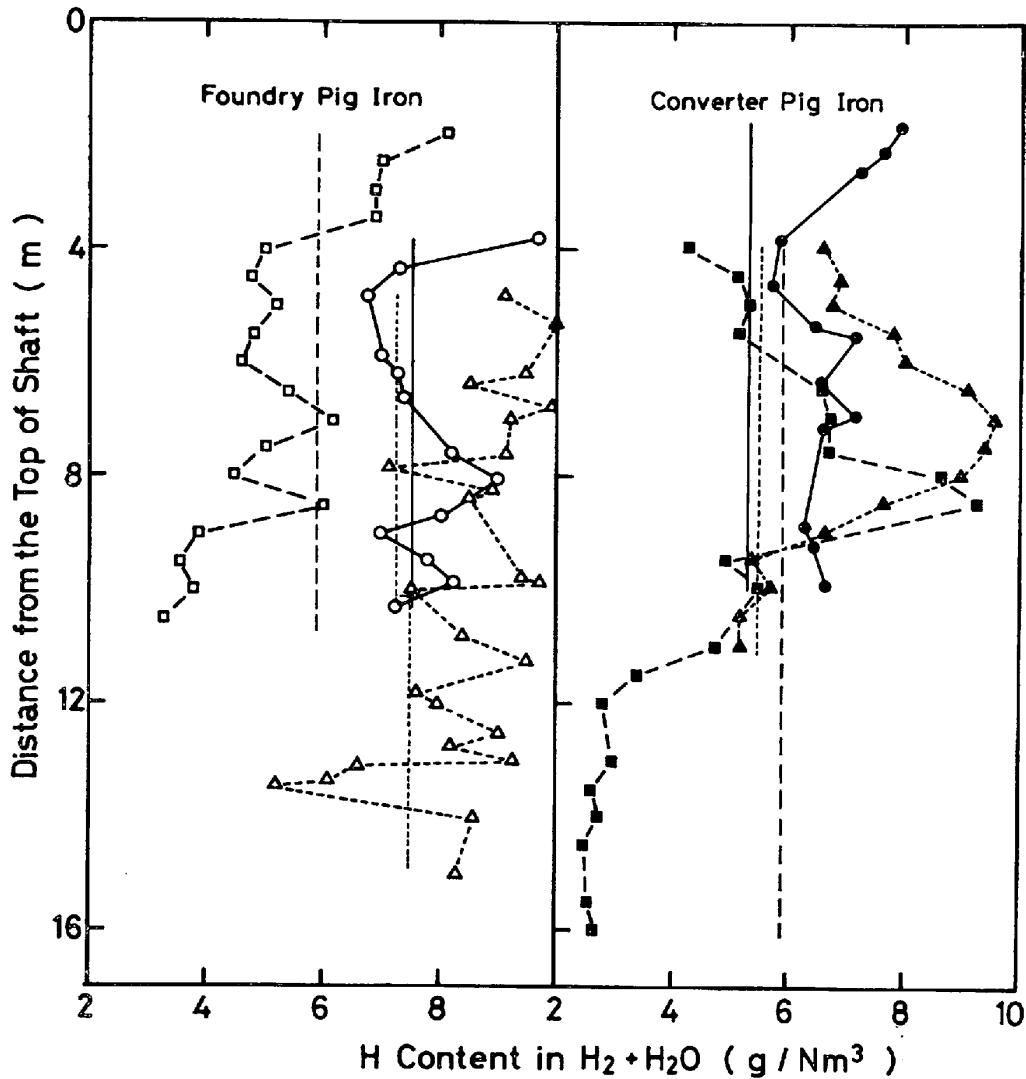


Fig. 3. Vertical distribution of H content in H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O.

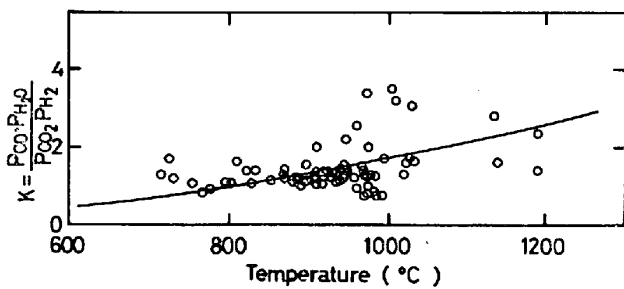


Fig. 4. Temperature dependence of equilibrium constant of water gas shift reaction.

間接還元反応が起こるとガス中に H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> として存在する酸素量が増加し、ソリューションロス反応が起こると N<sub>2</sub> 以外のガス量が増加する。したがって N<sub>2</sub> 収支から送風 1 Nm<sup>3</sup> 当りのガス中酸素とガスの増加量が計算できる。これらの増加量と銑鉄 t 当りの送風量、銑石装入量、コークス比、銑石とコークスの嵩密度、ゾンデの降下速度とから酸化鉄の間接還元反応速度 R<sub>i</sub><sup>z</sup> と

ソリューションロス反応速度 R<sub>r</sub><sup>z</sup> は (5), (6) 式で求まる。

ただし、酸化鉄の直接還元によつてもガス中の酸素とガス量は増加するが、この反応は装入物の熔融開始後に活発に起こる。しかし、本測定は装入物の熔融がほとんど起こらない 1270°C 以下の温度域に限られるので今回の測定範囲では間接還元のみが起こるとした。また荷の降下速度はゾンデの降下速度に等しいとした。

$$\begin{aligned}
 \left( \begin{array}{l} \text{間接還元} \\ \text{反応速度} \end{array} \right) &= \left( \begin{array}{l} \Delta Z \text{ 間, 送風 } 1 \text{ Nm}^3 \text{ 当り} \\ \text{ガスに移る酸素量} \end{array} \right) \\
 &\times \left( \begin{array}{l} \text{銑石 } 1 \text{ m}^3 \text{ 当り} \\ \text{の送風量} \end{array} \right) \div \left( \begin{array}{l} \Delta Z \text{ 間の荷の} \\ \text{降下時間} \end{array} \right) \\
 R_i^z &= \frac{0.79 (\% \text{H}_2\text{O} + \% \text{CO} + 2\% \text{CO}_2)}{22.4 (\% \text{N}_2)} \\
 &\times \left( \frac{V_B}{W_o / \rho_o} \right) \div \left( \frac{\Delta Z}{v} \right) \dots \dots \dots (5)
 \end{aligned}$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{ソリューション} \\ \text{ロス反応速度} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \Delta Z \text{ 間送風 } 1 \text{ Nm}^3 \text{ 当り} \\ \text{ガス中 C 増加量} \end{array} \right)$$

$$R_s^Z = \frac{0.79}{22.4} \Delta \left( \frac{\%H_2 + \%H_2O + \%CO + \%CO_2}{\%N_2} \right) \times \left( \frac{V_B}{W_c / \rho_c} \right) \div \left( \frac{\Delta Z}{v} \right) \dots \dots \dots (6)$$

ここで、

$\Delta Z$  : ガス採取を行つた 2 点間の距離 (m)

$v$  : ゾンデの降下速度 (m/hr)

$V_B$  : 銑鉄 t 当りの送风量 (Nm<sup>3</sup>/t·pig)

$W_o$  : 銑鉄 t 当りの鉱石装入量 (kg/t·pig)

$W_c$  : コークス比 (kg/t·pig)

$\rho_o, \rho_c$  : 鉱石とコークスの嵩密度 (kg/m<sup>3</sup>)

4.2.1 間接還元反応

ガス利用率  $\eta$  :  $(\%H_2O + \%CO_2) / (\%H_2 + \%H_2O + \%CO + \%CO_2)$  と炉内温度との関係を Fig. 5 に示す。低温部ではガス利用率は温度上昇とともに緩やかに減少するが、940 ないし 980°C 附近で急激に減少し 1050°C 以上では 3% 以下となる。このような急激なガス利用率の減少は高温ではソリュージョンロス反応が活発に起こることを示す。同図に実線で  $FeO + CO = Fe + CO_2$  の平衡ガス組成の  $\%CO_2 / (\%CO + \%CO_2)$  の値を示すが 900°C 以下ではガス組成は FeO 側にずれており、この温度域ではウスタイトまでの間接還元が起こり、鉄の生成がないことを示す。各測定ごとにガス組成のばらつきは認められるが、900 ないし 980°C で FeO-Fe の平衡ガス組成に達する。したがって、炉頂より装入された酸化鉄は炉内を降下しながら 900°C 附近まではウスタイトまでしか還元されず、900°C 附近以上で金属鉄の生成が起こり得る。

Fig. 6 は (5) 式で求めた間接還元反応速度の炉内高さ方向分布を示す。各測定ごとにばらつくが 9±2m の区域で間接還元反応速度は最大となる。この区域以下では

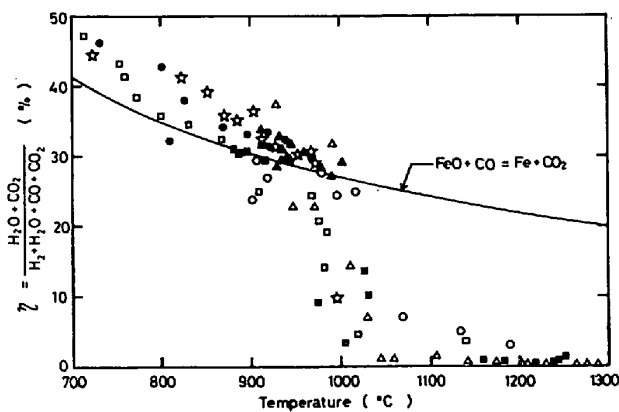


Fig. 5. Relation between gas efficiency and temperature.

反応速度は急速に減少する。Fig. 7 に間接還元速度と炉内温度との関係を示す。900°C 附近から急速に大きくなり 1000 ないし 1050°C で最大に達したのち急激に減少する。還元速度と温度の関係は Fig. 5 の結果とよく対応し、900°C 附近のウスタイトから鉄の生成段階で還元速度は急速に増大する。酸化鉄の還元速度、とくにウスタイトから鉄への還元段階でアルカリ金属蒸気の存在が

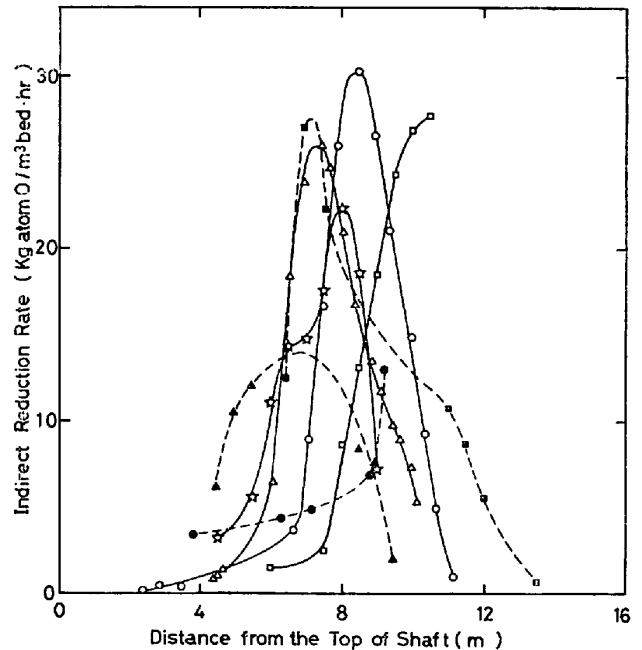


Fig. 6. Vertical distribution of indirect reduction rate.

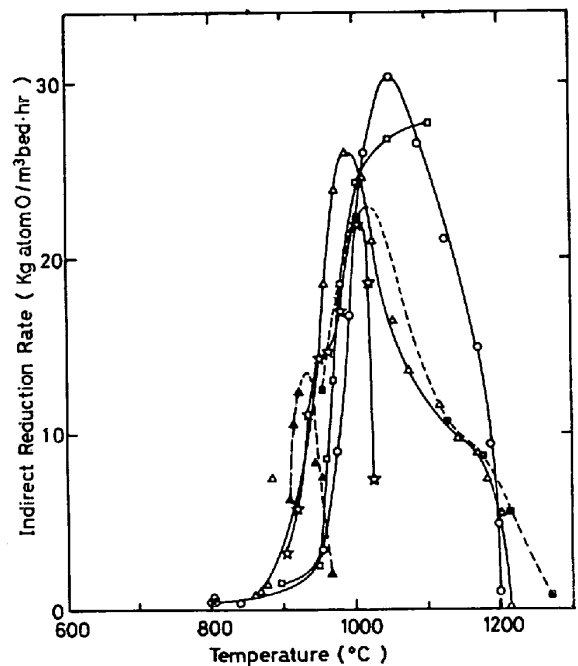


Fig. 7. Relation between indirect reduction rate and temperature.

還元速度を増大させるとの報告<sup>11)12)</sup>がある。また後述の炉内ダストの採取から炉内 900°C 以上の位置ではアルカリ金属蒸気が  $4\sim 8 \times 10^{-4}$  atm 存在すると推定される。したがって、900°C 附近のウスタイトから鉄への還元段階で還元速度が急速に増大するのは炉内のアルカリ蒸気存在によるものと考えられる。また 1000°C 附近からの還元速度の急激な減少は酸化鉄表面が生成した鉄に覆われるためと考えられる。

一方、還元速度が急速に大きくなる位置の範囲は炉頂より 5 ないし 10m と相当広いが、温度範囲は 900~970°C と狭く、炉内の高さ方向の温度分布が時間の経過とともに変動することを示す。

4.2.2 ソリューションロス反応

Fig. 8 は (6) 式で求めたソリューションロス反応速度  $R_s^z$  の炉内高さ方向分布を示す。間接還元反応速度と同様な傾向を示し、炉頂から 5 ないし 8 m で急速に増

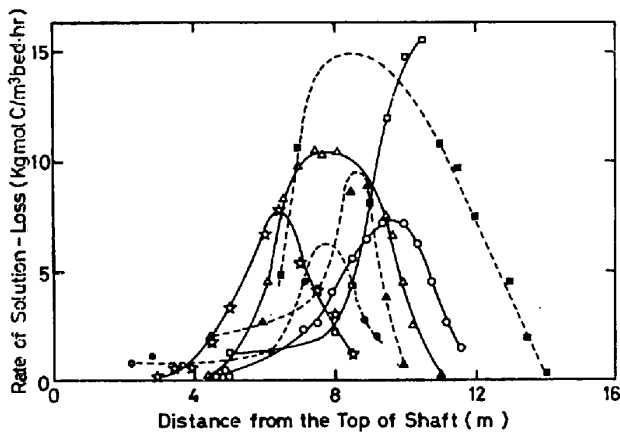


Fig. 8. Vertical distribution of rate of solution-loss reaction.

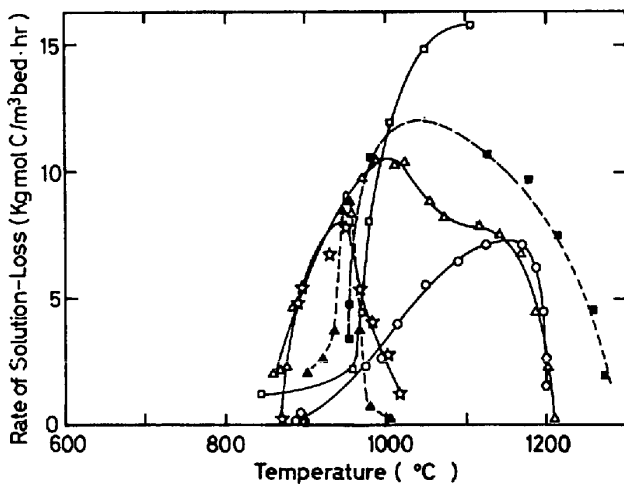


Fig. 9. Relation between rate of solution-loss reaction and temperature.

大し、最高点に達したのち急速に低下する。Fig. 6 と比較するとソリューションロス反応が急速に増大する位置と最高点に達する位置は一致する。Fig. 9 にソリューションロス反応速度と炉内温度の関係を示す。反応速度は 900°C 附近から急速に増大し 950 ないし 1100°C の間で最高に達する。このようにソリューションロス反応速度の炉内高さ方向分布と炉内温度との関係は間接還元反応速度の分布と炉内温度との関係に一致し、その値は間接還元反応速度の 50 ないし 75% である。このことはソリューションロス反応速度は 900°C 以上で H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> の供給源となる間接還元反応速度により律速されていることを示唆する。

ソリューションロス反応が活発に起こる温度域では水性ガス反応も同時に進行するので CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O によるソリューションロス反応を分離できない。そこで CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O による反応速度定数を  $k_s$  (1/hr), 反応の駆動力を CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 量と仮定すると反応速度は (7) 式で与えられる。

$$R_s^z = k_s (p_{H_2O} + p_{CO_2}) \rho_C \cdot (\%C/100) \cdot (1/M_C) \dots (7)$$

ここで  $M_C$ : 炭素の分子量, %C: コークス中固定炭素 %

Fig. 10 に (7) 式から求めたソリューションロス反応速度定数  $k_s$  の温度依存性を示す。同図よりソリューションロス反応の見掛けの速度定数  $k_s$  は次式のごとく

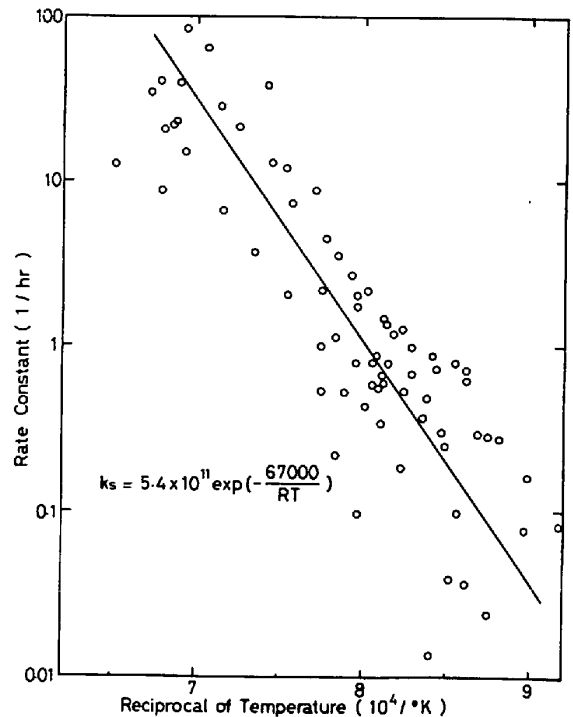


Fig. 10. Temperature dependence of rate constant of solution-loss reaction.

Table 2. Comparison of solution-loss reaction rate and its back data.

Temp.	GaS	Measured in the shaft					
		H <sub>2</sub> O (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	H <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	P(atm)
1 300°K		1.3	8.7	31.4	4.1	54.4	1.27
1 400°K		0.6	1.0	36.8	4.8	56.6	1.32
Reaction rate constants, calculated by eq(8) and eq(9)							
Temp.		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>6</sub>	K <sub>S</sub>
1 300°K		0.66	1.13	10.3	7.99	3.71	2.95
1 400°K		4.75	3.14	10.3	34.0	27.9	18.8
Peaction rates, calculated by eq(7), eq(8) and eq(9)							
Temp.		R <sub>S</sub> <sup>z*</sup>			r		
1 300°K		=0.028 kg mol/ kg·hr			=0.0032 kg mol/ kg·hr		
1 400°K		=0.029 kg mol/ kg·hr			=0.0044 kg mol/ kg·hr		

\* Dimension was translated to kg mol/kg·hr from kg mol/m<sup>3</sup>·hr by the bulk density of coke ρ<sub>C</sub>.  
 [R<sub>S</sub><sup>z\*</sup>=R<sub>S</sub><sup>z</sup>/ρ<sub>C</sub>]

る。

$$k_s = 5.4 \times 10^{11} \exp(-67000/RT) \dots\dots\dots (8)$$

HEYNERT<sup>13)</sup>は化学反応律速領域で CO<sub>2</sub> のみによるソリューションロス反応速度の活性化エネルギーを 80kcal/mol と与えているが、本測定 of 活性化エネルギーとは一致しない。また前報<sup>9)</sup>では活性化エネルギーを 44.3 kcal と求めているが、H<sub>2</sub>O によるソリューションロス反応を考慮しておらず、反応の駆動力をガス中の CO<sub>2</sub> 濃度と(3)式の平衡 CO<sub>2</sub> 濃度との差としている。このため本実験と前報では活性化エネルギーが異なつたと考えられる。

宮坂、近藤<sup>14)</sup>は CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガス中のコークスのガス化速度を測定し、速度式を(9)式で与えている。

$$r = \frac{k_1 p_{CO_2} + k_4 p_{H_2O}}{1 + k_2 p_{CO_2} + k_3 p_{CO} + k_5 p_{H_2O}} \cdot \frac{1}{M_C} \dots\dots\dots (9)$$

Table 2 に本測定で得られた 1 300°K, 1 400°K の平均ガス組成と炉内圧から(7), (8)式と(9)式により計算したソリューションロス反応速度を示す。k<sub>1</sub>~k<sub>5</sub> は宮坂<sup>14)</sup>らの値を用いている。本測定から求めた R<sub>S</sub><sup>z</sup> は r に比べ 6 ないし 9 倍大きい。この差は後述のように炉内アルカリ蒸気が多量に存在するためアルカリ金属の触媒効果<sup>15)16)</sup>が現われたものと考えられる。

4.3 鋳物鉄、製鋼用鉄精錬時の熱水準

Fig. 1, 2 に示した鋳物鉄、製鋼用鉄精錬時の温度分布から前者の方が高温にあることがわかる。各測定とも 950°C 附近に温度変化が小さい領域が現われ、前述の間接還元、金属鉄の生成、ソリューションロス反応などが

この温度以上で最大に達することから、950°C 附近の温度変化の小さい領域は熱保存帯と考えられる。鋳物鉄と製鋼用鉄の熱保存帯の温度は 950±20°C と差はなく、位置は前者で炉頂より 4.5~6m、後方で 6~9.5m である。

Fig. 11 に送風 1 Nm<sup>3</sup> 当りのシャフトガス中に含まれる CO+CO<sub>2</sub> 量の炉内高さ方向分布を示す。図からソリューションロスによる CO+CO<sub>2</sub> の増加は鋳物鉄で 10 m 附近から、製鋼用鉄で 12m 附近から現れている。これらの温度分布、ガス組成分布の両者とも鋳物鉄精錬の際には高熱水準の操業を示し、同一温度の位置が製鋼用鉄精錬に比し約 2 ないし 3 m 上方にあることが明らかとなつた。

4.4 炉内の通気抵抗

炉内の圧力分布は炉頂より 2 m の位置で 0.05 kg/cm<sup>2</sup>, 10m で 0.3 kg/cm<sup>2</sup> になり、高さ方向の変化割合は緩やかである。

高炉内を充填層と考えると通気抵抗指数 Φ は(10)式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$\Phi = (\Delta p / \Delta Z) / \mu^{0.3} \cdot \rho^{0.7} \cdot u^{1.7} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、Δp/ΔZ : 圧力勾配 (g/cm<sup>3</sup>), μ : ガス粘度 (g/cm·sec), ρ : ガスの密度 (g/cm<sup>3</sup>), u : ガスの空塔速度 (cm/sec)

Fig. 12 に通気抵抗指数 Φ と炉内温度との関係を示す。1 000°C 以下では Φ は平均 0.05 だが 1 000°C 以上で急速に増加し、1 200°C では 0.18±0.04 に達する。さらに詳細に検討すると Φ は 900~1 000°C で一端減少する。この温度域は熱保存帯に相応し、温度や酸化鉄相



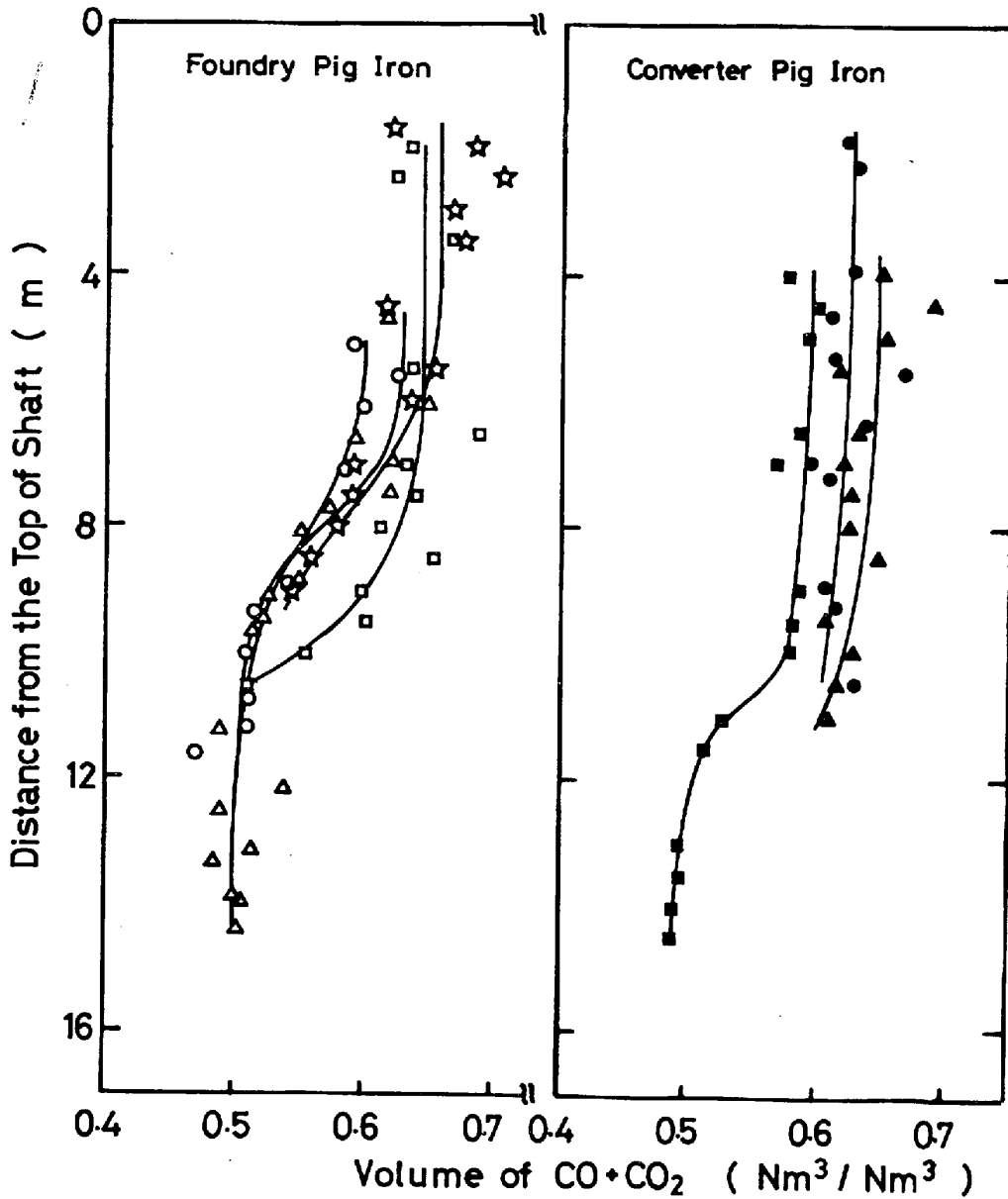


Fig. 11. Vertical distribution of volume of CO+CO<sub>2</sub>.

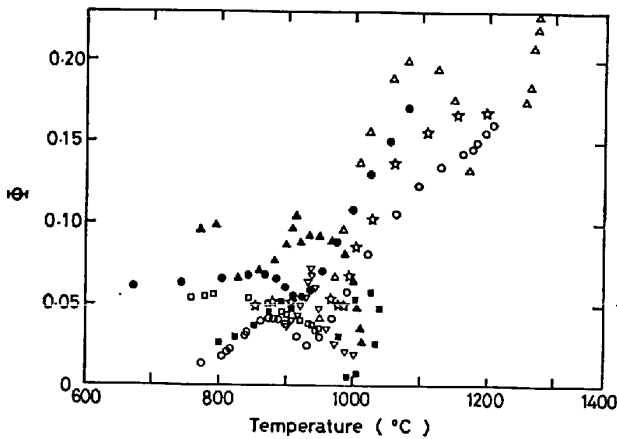


Fig. 12. Relation between permeability of gas and temperature.

の変化は小さい。しかし炉の断面積は増大し、空隙率が大きくなり通気抵抗指数は減少したと考えられる。1000°C 附近からの急激な $\phi$ の上昇は i) 後述の炉内ダストが装入物重量の0.5ないし1%凝縮すること, ii) 凝縮したダストがスラグ融点を引き下げ軟化融着を促進すること, iii) 荷重還元試験にみられるような装入物の収縮などが原因と考えられる。

4.5 炉内ダスト

ガス中の平均ダスト含有量は 900~1000°C で 2.7g/Nm<sup>3</sup>, 1000°C 以上で 6.6g/Nm<sup>3</sup> と温度降下により減少し、装入物上へのダストの凝縮が認められる。ダストは蒸気圧の高い K, Na, Zn を含み純白で微細な粉末である。X線回折の結果、非晶質性を示すブロードな回

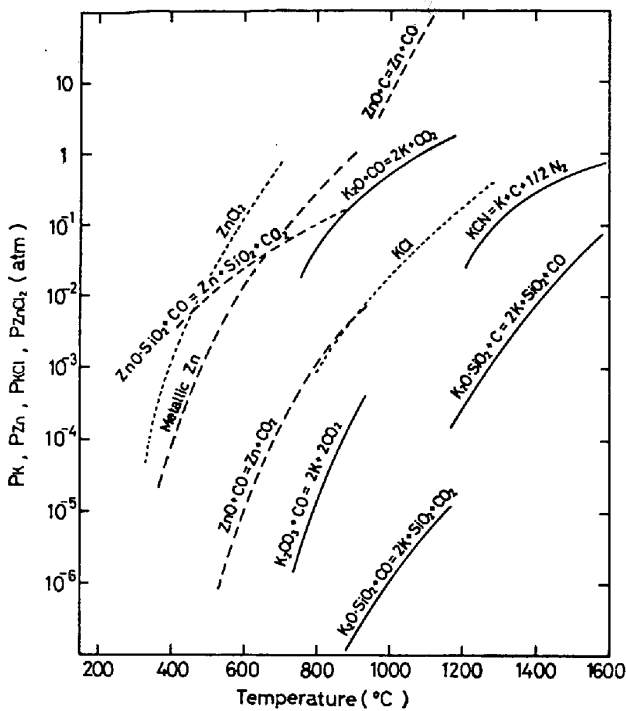


Fig. 13. Vapor pressure of K, Zn, KCl and ZnCl<sub>2</sub>.

Table 3. Vapor pressure of volatile element.

Vapor pressure (atm)			
Temp. (°C)	K	Na	Zn
900~1000	$3.7 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-5}$
1000~1200	$8.2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-5}$

折線を示す場合が多く、ダストは気相より凝縮生成した可能性が大きい。

高炉内でのアルカリと Zn の循環を検討するため、各反応の K と Zn の平衡蒸気圧と温度の関係を Fig. 13 に示した。平衡蒸気圧の計算には本測定で得られた各温度での平均ガス組成を用いたが、1200°C 以上では  $p_{CO} = 0.7$ ,  $p_{N_2} = 1.2$  atm, 炭素の活量は 1 とした。同図には KCl と ZnCl<sub>2</sub> の蒸気圧も示す。図中の実線と破線はそれぞれ各反応の K と Zn の蒸気圧を示し、点線は塩化物の蒸気圧を示す。Zn と ZnCl<sub>2</sub> は K, KCl よりも低温で気化し、K の安定な化合物 K<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> も 1200°C 以上では容易に還元され K の蒸気を発生する。

X線回折の結果では製鋼用鉄に Zn, ZnCl<sub>2</sub> が、鋳物鉄に KCl が検出されているが、この差は 1000°C 以下の領域の長さ、すなわち結晶化時間の長短によるものと考えられる。

Table 3 は採取したダストが炉内では気体であるとじて計算した K, Na, Zn の蒸気圧である。K の蒸気圧は 1000°C 以上で 900 ないし 1000°C の約 2 倍である

のに対し Zn の蒸気圧差は小さい。炉頂より排出されるダスト中の Zn はアルカリの 5 倍以上もあり、Fig. 13 の蒸気圧と温度の関係から Zn の大部分は 1000°C 以下で気化し炉頂より排出されると考えられる。一方、アルカリ金属は Table 3 の結果より 1000°C 以上の温度域で循環していると考えられる。

### 5. 結 言

千葉第一高炉において垂直ゾンデにより炉内ガス、温度、圧力の測定と炉内ダストの採取を行ない、以下の結果を得た。

(1) 高炉内での  $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$  なる水性ガス反応は 800°C 以上の温度域で平衡に達する。ガス中の水蒸気濃度は物質収支より計算する値とは異なる。また重油の燃焼変動に対応する水素量の変化を示す。

(2) 酸化鉄の間接還元反応速度は 900°C 附近より急速に増加し、1000 ないし 1050°C で最大に達する。ウスタイトから鉄の生成は 900°C 附近から始まり、その後は鉄殻の生成による還元速度の低下を示す。

(3) ソリューションロス反応速度は酸化鉄の間接還元反応速度と一致し、950°C 以上では間接還元反応速度により律速されるとみられる。ソリューションロス反応速度は次式で表わされる。

$$R_s^Z = k_s (p_{H_2O} + p_{CO_2}) \rho_C \cdot (\%C/100) \cdot (1/M_C)$$

$$k_s = 5.4 \times 10^{11} \exp(-67000/RT)$$

(4) 鋳物鉄、製鋼用鉄精錬時とも 950°C 附近に熱保存帯が現われ、前者の方が長さは短かく、炉内位置は高い。同一温度位置は鋳物鉄の方が 2 ないし 3 m 上方にある。

(5) 炉内通気抵抗指数  $\Phi$  は 1000°C 附近までは約 0.05 だがそれ以上の温度では急速に増加し 1200°C では 0.18 となる。1000°C 附近からの  $\Phi$  の急速な増加はアルカリ金属などの炉内ダストの凝縮によると考えられる。

(6) 気相より生成したとみられる K, Na, Zn を多量に含む炉内ダストが採取され、K の蒸気圧は 900~1000°C で  $3.7 \times 10^{-4}$ , 1000~1200°C で  $8.2 \times 10^{-4}$  と推定された。また K は主に 1000°C 以上の温度域で循環していると考えられる。

### 文 献

- 1) I. Z. BUKLAN, I. D. BALON, V. N. MURAV'EV, and N. M. MISHCHENKO: *Stal in English*, 1970, March, p. 183-187
- 2) K. KODAMA and S. HASHIMOTO: *Proceedings of ICSTIS (Tokyo, 1970) Part 1*, p. 112-117

- 3) 日本鉄鋼協会第 86 回講演大会, 討論会資料, 1973, A77-80, A81-84
- 4) E. SCHÜRMAN, W. ZISCHKALE, and G. HEYNERT: *Stahl u. Eisen*, 80(1960), p. 854-861
- 5) B. L. LAZAREV, B. I. KITAEV, and Ju. G. JAROSSENKO: *Stal in English*, (1961)3, p. 162-167
- 6) B. L. LAZAREV, B. A. BOKOVIKOV, N. M. BABSIN, V. N. TIMOFEEV, V. V. CERVOTKIN, and S. I. PRIVALOV: *Stal in English*, (1965)6, p. 429-433
- 7) V. I. LOGINOV, S. M. SOLOMATIN, A. I. PARENNOV, N. M. KHARCHENKO, and A. V. ZAGREBA: *Stal in English*, (1966) 11, p. 868-874
- 8) D. BULTER and A. von KLITZING: *Stahl u. Eisen*, 88(1968), p. 108-119
- 9) 岡部, 浜田, 渡辺: *鉄と鋼*, 55 (1969), p. 764-776
- 10) T. HAMADA and K. OKABE: *Proceedings of ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ*, Vol. 11, (1971), p. 137-142
- 11) H. ITAYA, H. W. GUDENAU, and K. S. GOTO: *Trans. ISIJ*, 15(1975), p. 429-435
- 12) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, Jr.: *Trans AIME*, 239(1967), p. p. 1494-1499
- 13) G. HEYNERT and J. WILLEMS: *Stahl u. Eisen*, 79(1959), p. 1545-1554
- 14) 宮坂, 近藤: *鉄と鋼*, 54(1968), p. 1427-1431
- 15) P. L. WALKER, M. SHELEF, and R. A. ANDERSON: *Chemistry and Physics of Carbon*, 4 (1968), p. 287-383 [Marcel Dekker]
- 16) W. WENZEL, M. MERAIB, and F. H. FRANKE: *Stahl u. Eisen*, 91(1971), p. 305-308