

論 文

UDC 669.162.263.2-97 : 669.162.282

熱レベルの変化に伴う高温域の状態変化*

館 充** · 鈴木 吉 哉***
 李 海 洙*** · 桑 野 芳 一***
 張 東 植*** · 吳 平 男***
 松 崎 幹 康*** · 中 村 成 子***

Change of Conditions in the High-Temperature Region Caused by the Variation of Heat Level

*Mitsuru TATE, Kichiya SUZUKI,**Hesu REE, Yoshikazu KUWANO,**Tongshik CHANG, Hirao GO,**Mikiyasu MATSUZAKI, and Shigeko NAKAMURA*

Synopsis:

During the 24th and 25th campaign of the experimental blast furnace, the "heat level" characterized by Si was changed from high to low or reversely by altering either blast temperature and humidity or ore to coke ratio (O/C). Summarizing informations obtained by sampling, temperature-measurement and observation with scopes, effects of the "heat level" on the position of melt-down level and on the processes of molten products formation were investigated.

1. In case the difference of Si was same, melt-down level displaced more largely by the change of ratio O/C than by the alteration of blast heat.

2. The decrease of blast heat caused not only the fall of melt-down level, but also the increase of (FeO) in molten slag.

3. Partly reduced ore particles adhered together by the "Sintering" mechanism to make a consolidated ore layer. Melting-down of metallic part of this layer was estimated to take place at 1350~1400°C (after its carbon content increased to 0.8~1.0%).

4. Chemical analysis of metal samples showed remarkably unequal radial and peripheral distribution. Especially, Si contents were much higher around the raceway than their final values, while they were much less at the periphery between two adjacent tuyeres.

5. Chemical compositions of slag samples were, in general, fairly close to those of final slag with the exception of high (FeO) and slightly lower (Al_2O_3), both of which seemed to attain their final values in the hearth.

1. 緒 言

著者らは試験高炉の第24次(1973年7~8月)および第25次(1974年7~8月)の操業において、熱レベルを変化させたときに、溶落面高さ-メタルがあきらかに溶融し、脈石ないし、スラグと分離して滴下する位置

を羽口水準から測った距離をさす一がどのように変化するかを調べ、かつ溶融域-羽口水準と溶落面との間の空間をさす一内の状態を推察するのに必要な各種の測定を行なうことを試みた。このため出鉄のSi含量を熱レベルの代表値とし、第24次操業においてはOre/Coke(以下O/C)のみを、第25次操業においてはまず送風熱

* 昭和50年8月29日受付 (Received Aug. 29, 1975)

** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi Minato-ku Tokyo 106)

*** 東京大学産技術研究所 (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)

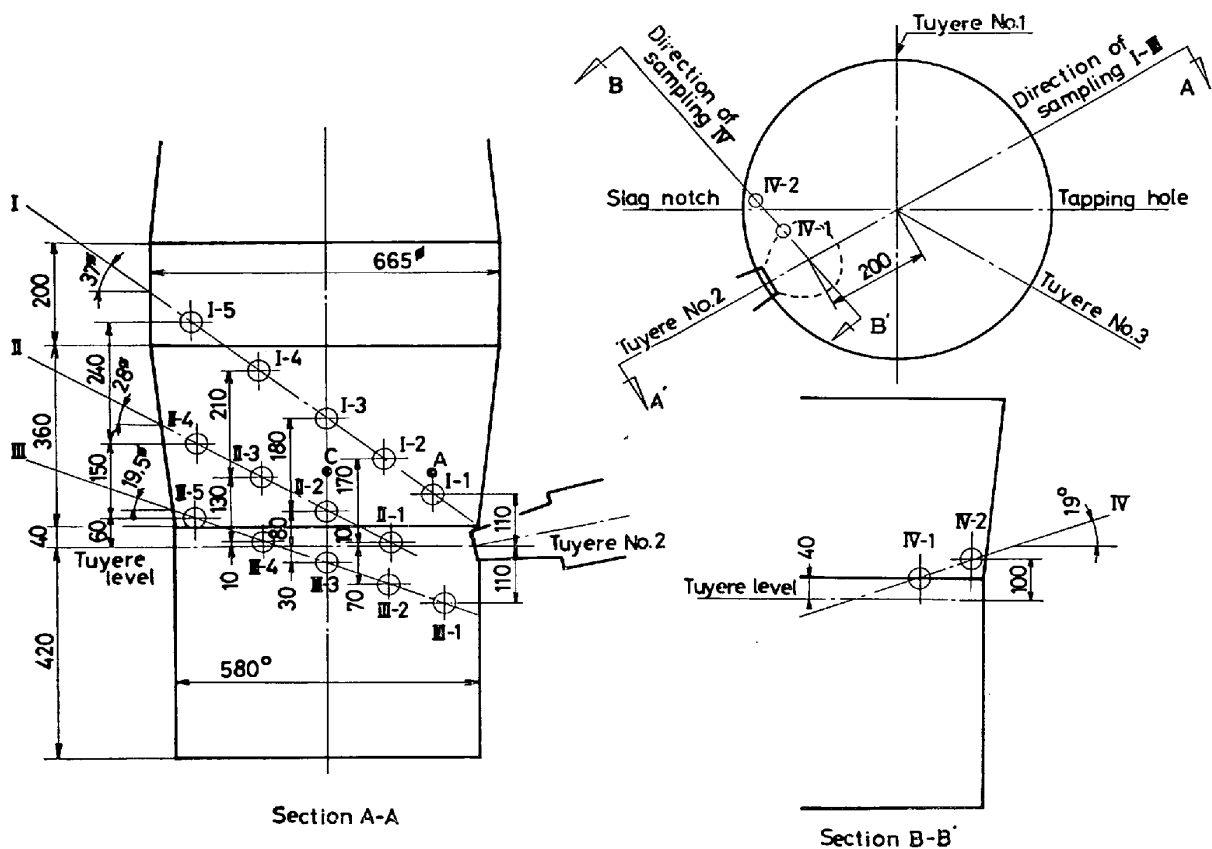


Fig. 1. Positions of sampling.

(送風温度および送風湿分)のみを、ついで O/C のみを変えることによつて熱レベルの異なる操業状態を実現し、それぞれの状態のもとで固体および融体試料(以下固液試料とよぶ)の採取、温度測定ならびにスコープによる観察を行なつた。この結果首題に関する若干の知見をえたので以下にこれを報告する。

2. 設 備

2.1 試験高炉および付帯設備

2.1.1 試験高炉

試験高炉の内容積は約 0.8m^3 で、そのプロフィールは既報¹⁾とほとんど同じであるが、第 25 次操業においては湯溜を 100 mm 深くし、出銑間隔を従来の 2 hr から 3 hr に延長した。なおこれに伴い 1 出銑間隔内に 2 回出滓を行なうようになった。

羽口は従来銅製のものをを用いていたが、第 25 次操業では、羽口付近の構造を簡素化するため、鉄製でブローパイプと一体の羽口に変え、キリカスを取除いた。

2.1.2 除湿装置

試験高炉はペブル式熱風炉 2 基を備えているが、熱風炉一羽口間の放熱による温度低下が著しく、高い送風湿度を確保しにくいので、ルーツ式送風機吸込口に除湿装

置を設け、低湿分化によりこれを補償し、あわせて送風湿度の一定化をはかつた。装置は中外炉工業(株)の好意により同社から借用したもので、Kathabar 110-18C-1.5 CE-F である。これによれば送風湿度を夏期の平均大気湿度 2.5~3.0% から 0.5% 以下に除湿できるが、実績は熱風炉入口での再吸湿のため 0.7% 程度にとどまつた。

2.2 固液試料採取装置

2.2.1 試料採取位置

Fig. 1 に第 25 次操業における固液試料採取位置を示した。試料採取孔の保守を容易にし、採取操作を確実にこなうため、採取ゾンデを下向きに傾斜させて挿入するようにした。またこの条件のもとで、可能な限り高さ方向の変化を調べるため、同一鉛直面上に傾斜の異なる 3 つの採取方向を設けた。Fig. 1 の I, II, III 方向はいずれも No. 1 羽口-No. 3 羽口中間から No. 2 羽口方向に向かつている。1~5 は採取地点を表わすが、採取地点の配置にあたってはとくにレースウェイ (raceway) 近傍(図の点線は想定されるレースウェイ—深さ約 150 mm—を示す)に注目した。IV 方向はレースウェイ側面方向の試料採取を意図して設けたものである。

なお第 24 次操業における採取位置は Fig. 1 とはやや

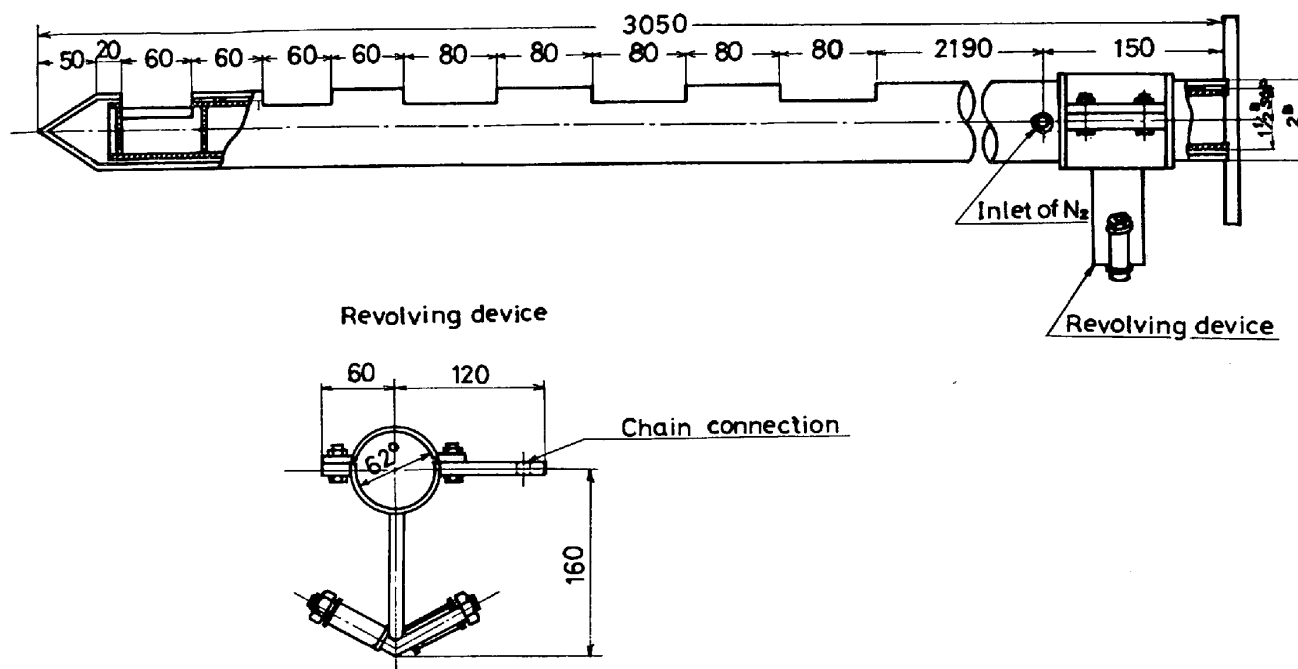


Fig. 2. Sampling probe.

Table 1. Chemical analysis and mean size of sinter and quartzite.

	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Mn	S	CaO/SiO ₂	Mean size
Sinter (24th Op.)	53.80	11.70	5.62	11.82	2.12	0.46	—	2.10	5.20
Sinter (25th Op.)	55.85	5.74	6.41	11.0	1.84	0.22	—	1.77	5.85
Quartzite	—	Fe ₂ O ₃ 2.83	95.56	0.04	1.10	MgO 0.13	—	—	—

異なっている。

2.2.2 ゾンデ

Fig. 2 に第 25 次操業のさいに使用した固液試料採取ゾンデの構造を示した。2重管構造で外管に窓、内管に試料受けポケットがあり、採取位置で両者の位置を一致させるよう内管を回転させることによつて、ポケットに試料を取りこむようにしたものである。またゾンデの挿入にあつては外管の窓を下向きとし、目標位置に達したらこれを回転させて上向きとすることによつて、途中の試料が外管の窓と内管表面との間にのり、目標位置の試料とまじらないよう配慮した。N₂による試料の冷却はゾンデを次項で述べるガイド管まで引抜いた後に行なう。なお、Fig. 2のゾンデは1方向のものであり、方向によつて長さや窓およびポケットの間隔が異なる。

2.2.3 シール機構および駆動装置

ガスシールのため、各採取孔ごとに鉄皮にガイド管を取付け、これに球形弁およびグランドパッキング機構を設けた。

Table 2. Proximate analysis and mean size of coke.

	F.C.	V.M.	Ash	Mean size (mm)	S
24th Operation	86.68	2.17	11.15	12.90	—
25th Operation (A)	86.48	1.31	12.22	12.56	0.63
25th Operation (B)	84.78	1.56	13.65	11.53	0.64

ゾンデは鉄皮に固定した案内レール上を走るようになっており、挿入および引抜き動作はチェーンを介してギアドモーターによつて行なう。

2.3 测温およびスコープによる観察

これについては別報²⁾で述べる。

3. 操 業

3.1 原料

焼結鉱および珪石（溶剤として使用）の組成と平均粒度を Table 1 に、また使用コークスの工業分析と平均粒度を Table 2 に示した。

Table 3. Conditions and results of operation.

Operation		24hr		26th		
Heat level		High	Low	High (I)	Low	High (I)
Blast :						
Dry volume	Nm ³ /min	5.06	4.92	4.78	4.58	4.69
Humidity	%	1.39	1.69	0.69	2.06	1.89
Temperature	°C	801	813	849	757	758
Pressure	kg/cm ²	0.155	0.162	0.155	0.150	0.160
Ore/Coke		2.42	2.74	2.71	2.71	2.43
Hot metal product	t/d	3.32	3.75	3.90	3.74	3.42
Coke rate	kg/t-p	739	657	618	623	685
Slag ratio	kg/t-p	523	520	424	432	434
Metal analysis						
C	%	4.30	4.17	4.13	4.14	4.21
Si	%	1.50	0.72	1.50	0.75	1.27
Mn	%	0.67	0.62	0.24	0.21	0.22
S	%	0.025	0.028	0.030	0.053	0.039
Temperature of hot metal	°C	1439	1419	1437	1402	1409
Slag analysis						
CaO/SiO ₂		1.14	1.17	1.22	1.18	1.15
Al ₂ O ₃	%	12.9	11.9	12.6	12.4	12.0
FeO	%	0.52	0.46	0.38	0.63	0.48
Top Gas						
CO	%	25.8	24.4	24.1	24.0	25.9
CO ₂	%	12.9	14.5	16.0	16.1	13.6
H ₂	%	1.09	1.22	0.47	1.24	1.44
Temperature	°C	320	257	185	187	265
Wu	10 ⁵ kcal/t-Fe	7.21	6.18	5.39	4.37	5.78
Z	kg/t-Fe	72.3	75.0	85.4	87.0	88.2

3.2 操業条件と成績

Table 3 に第 24 次および第 25 次の操業の条件、成績などを一括して示した。第 24 次操業ではほぼ同一の送風条件のもとで O/C を約 0.35 増大させることによつて、出鉄の Si で約 0.78% の低下に相当する熱レベルの変化を実現した。また第 25 次操業ではまず O/C = 2.7 一定のまま、送風温度で約 90°C の低下、送風湿分で約 1.4% の上昇により、Si = 1.5% 相当の高熱レベル I から Si = 0.75% 相当の低熱レベルの変化を実現させた。ついで送風温度、送風湿分を低熱レベルのときとほぼ同じにしたまま、O/C を約 0.3 だけ低下させて、再び Si = 1.5% 相当の高熱レベル II を実現させようとしたが、このさい使用コークスを A から B にきりかえたところ、別報²⁾ に述べるような異常炉況が現われ、目標 Si を実現しえなかつた。送風湿分の若干の低下はこれに関連してとつた処置である。

4. 熱レベルの変化による溶落面高さの変化

4.1 装入物の溶融挙動

Table 4 に第 25 次操業中に採取した固液試料の溶融状態を肉眼観察した結果を示した。ここで固体鉱石 solid ore とはほぼ原形に近い状態で存在する鉱石—ただし還元は著しく進んでいる—粒子を、また溶融物 melts

とは明白に溶融分離したメタルないしスラグを、そして半溶融物 semi-melts とは、部分的に溶融が始まつて滴状のメタルないしスラグを生成しつつあるが、完全な固体部分も含んでいるような集塊をさす。

4.1.1 融着

溶融分離にさきだつて鉱石層の「融着」がおこることは周知の事実である。

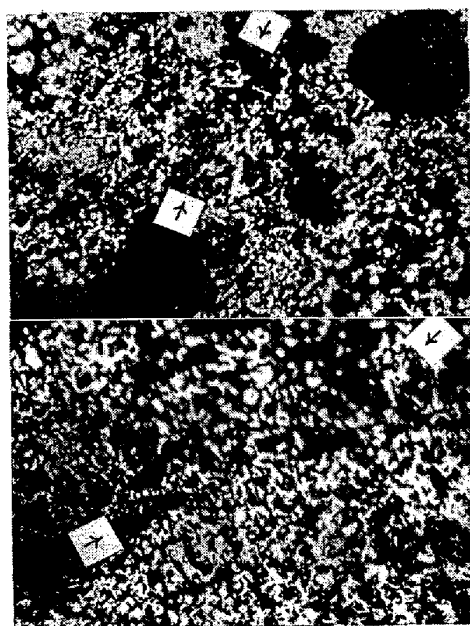
実際、第 25 次操業後の解体調査によつて (別報²⁾ Fig. 7 参照), 鉱石粒子の相互結合が第 9 層, すなわちシャフト中段~下段から始まり、下層に向かうにつれて次第に強固になつて「融着」の傾向が顕著になることが知られている。ただし粒子間の結合部を顕微鏡で観察すると、解体試料の第 15 層, 固液試料 (II-3 位置) のいづれにおいても、スラグ結合の形跡はなく、粒子外周の還元鉄のシンタリング (sintering) による結合が認められ結合の強固化もこのシンタリングの進行としておこることが推察される (Photo. 1 矢印の部分)。半還元焼結鉱 (鉱石) 粒子の結合がシンタリングによつておこりうるとは、実験室的実験³⁾ によつても、解体調査⁴⁾ によつても認められており、「融着」がなんらかの機構によつて生成される低融点融体を媒介としておこる場合があるとしても、それがすべてではないと思われる。すなわち「融着」は常に文字通りの溶融接着としておこるとは

Table 4. External appearance of samples.

Position		High heat level I (3 times)	Low heat level (2 times)	High heat level II (1 time)
I	1	Melts+ Semi-melts	Semi melts (+ Melts)*	Semi-melts
	2	Semi-melts (+Solid ore)*	Solid ore (+Semi-melts)*	Semi-melts
	3	Solid ore (+Semi-melts)*	Solid ore	Solid ore
	4	Solid ore	Solid ore	Solid ore
	5	Solid ore	Solid ore	Solid ore
II	1	Melts	Melts	Melts
	2	Melts (+Semi-melts)*	Semi-melts	Melts
	3	Semi-melts (+Solid ore)*	Semi-melts	Semi-melts
	4	Solid ore	Solid ore	Solid ore
III	1	Melts**	Melts**	Melts**
	2	Melts	Melts+ Semi-melts	Melts
	3	Melts	Melts+ Semi-melts	Melts
	4	Melts	Semi-melts+ Solid ore	Melts
	5	Semi-melts	Solid ore (+Semi-melts)*	Semi-melts
IV	1	Semi-melts (+Melts)*	Semi-melts (+Solid ore)*	Semi-melts
	2	Semi-melts	Solid ore	Semi-melts

* means relatively small amount of the materials shown in parenthesis.

** Most of the samples was slag, but a big metal block was obtained.



a. A sample of 15 th layer in the cooled stock column.
b. A sample taken out of position II-3.

Photo. 1. Adhesion of reduced ore particles by "Sintering". (×100)

限らないように思われる。なお、採取された半溶融物が「融着」塊であるとするれば、この塊が試料採取ゾンドのポケット程度の大きさであるということは、試験高炉での「融着」層の大きさや強さがさして著しいものでないことを示唆している。

4.1.2 溶融分離

Photo. 2 は半溶融物の断面を示したものであるが、こ

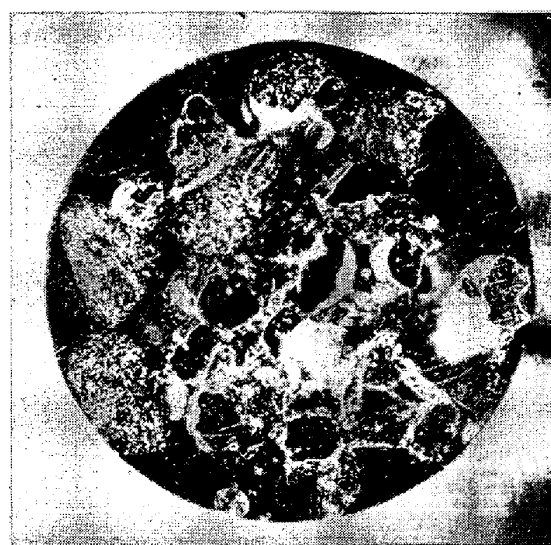


Photo. 2. A section of "Semi-melts".

れから溶融分離にさきだつて、金属鉄が「融着」して大きく凝集し、かつ丸味をおびている（写真中央に丸く黒く見える部分）ことがわかる。また Photo. 3 は溶融したメタルが球形の液滴として分離するようすを示している（写真右端の黒く丸く見える部分。下の2つは完全に分離したメタル滴）。解体のさいに、しばしばみられる「つらら」状溶融物は、稼動中採取した固液試料にはほとんどみられず、また「つらら」を連想させる形状のものも2, 3みられたが、その長さのごく小さかつた。しかしスコープによる観察のさい、炉中心部(Fig. 1c点)で Photo. 4 のような「つらら」状溶融もみられた。メ



Photo. 3. Separation of molten metal drop from "Semi-melts".

タルの溶融分離の過程は、共存スラグの性質や熱的諸条件（温度勾配、熱流の強さなど）によつて、多様に進行するものと推察される。

4.2 溶融温度

Fig. 1 の C 点は試料採取位置 II-2 と I-3 の間で II-2 に近く、ほぼ II-3 位置と同じレベルであり、スコープによる観察によつて、ほとんど常に溶融域内にあると推定された位置である。

高熱レベル I および II 期に、1 出銑間隔の異なる時期に測定したこの位置の温度はすべて $1360\sim 1450^{\circ}\text{C}$ の間にあつた。したがつてメタルまたはスラグあるいはこの両者の溶融開始温度はたかだか 1450°C と考えられる。ところが、後述するように半溶融試料のメタル部分の炭素含有量（以下 C ）は、あきらかに溶融したとみられる部分では 2% 以上であるにたいし、完全に固体とみられる部分では、他の多くの調査結果⁵⁾⁶⁾⁷⁾と同様、たかだか 1% 程度にすぎない。未溶融部には Si, Mn などほとんど入らないから、これらによる融点の低下を期待できず、融点はおそらく 1450°C をくだらないものと推定される。

この矛盾を解決するためには今後溶融過程について詳細な研究を行なう必要があることはいうまでもないが、さしあたりつぎのように考えることができる。

半溶融試料中の固相メタルの C は 0~1% の間の分布を示した⁸⁾が、金属鉄粒の凝集が大きく進んで溶融直前の状態とみられる部分は 0.8~1.0% であつた。したがつてこの炭素含量の $\gamma\text{-Fe}$ が、固相線温度 $1350\sim 1390^{\circ}\text{C}$ より少し高い温度に加熱されたときに、固相→固相+液相の反応によつて、 $C=2\sim 2.5\%$ の溶融メ

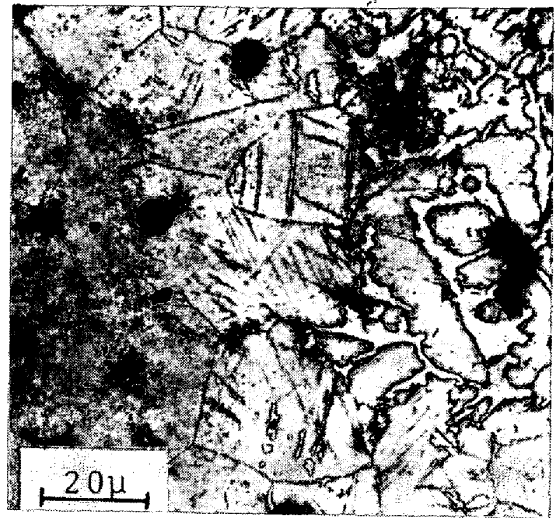


Photo. 5. Unequal cementation of metallic in "Semi-melts".

ルが生成されることができると考えることができる。さらにこの溶融メタルがコークスと接触すれば、このメタルの吸炭は急速に進んで 2~2.5% 以上となり、そのことが直接に、または（液滴としての離脱を介して）間接に、固相のメタルの滲炭を促進し、結局メタル全体の急速な溶融をもたらすとみることができると推定される。また上述の反応は吸熱反応であるから、高温側から、したがつて一般的には表面から内部に向かつて進行するはずである。Photo. 5 はこのことを示唆するものと思われる。（この写真は第 24 次操業のさいに採取した半溶融試料中の比較的粗粒のメタルで、表面は溶融して $C=2.5\%$ を示すが-写真右側-、内部の固相は $C\ll 1\%$ である）。

Table 6 に示したスラグ試料の分析値は、多くの場合、(FeO) が高いことを除けば最終（出滓）組成に近く、コークス灰分の少なくとも部分的な同化が推察される。高塩基度焼結鉱の脈石の滓化にコークス灰分がなんらかの役割を演じる可能性は強いが、この場合には同化が溶融の後に行なわれた疑いもある。そこで Al_2O_3 含量が 10% 未満であつてこの疑いの比較的少ないもの（高熱レベル I 期では II-3-1, IV-2-2, II-2-3, II-3-3. 低熱レベル期では II-2-1, III-4-1, 高熱レベル II 期では IV-2 など）を選んでみると、

(1) $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.7$ で溶剤としての珪石の影響を強く受けているとみられるもの

(2) なんらかの機構によつて CaO/SiO_2 が脈石のそれより著しく低下したと考えられるものとにわかれる。これらのスラグの SiO_2 , CaO , Al_2O_3 の和 (85~89%) を 100% に換算し、3 元平衡状態図で融点を調べるとほぼ $1370\sim 1430^{\circ}\text{C}$ と推定され、前述

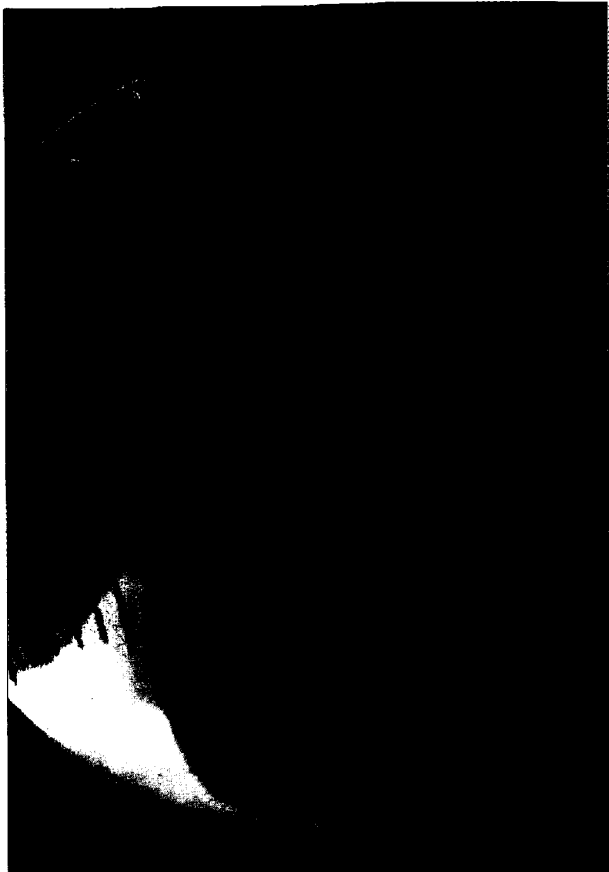


Photo. 4. "Icicle-like" melting down observed with bore scope.

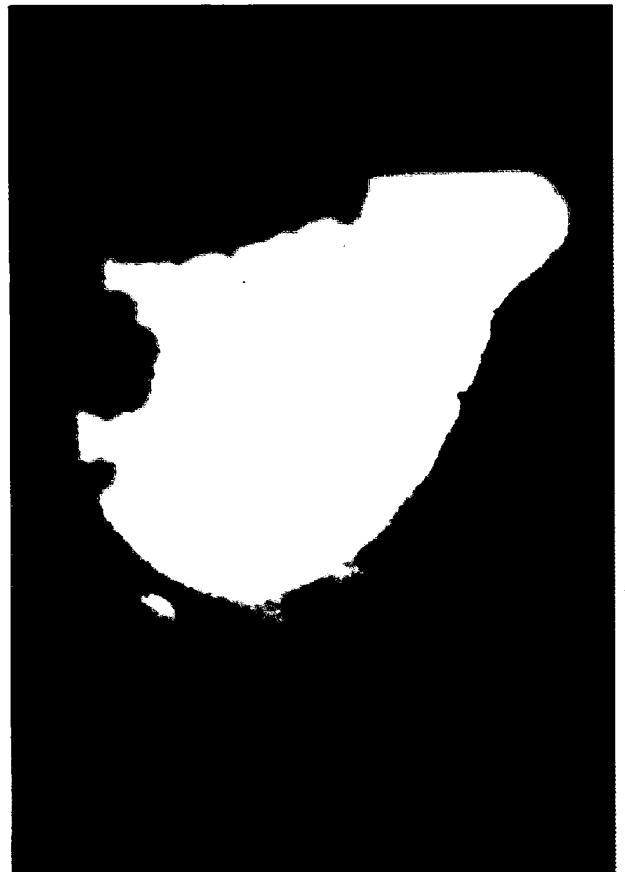


Photo. 6. Metal droplet floating on slag held up above the raceway.

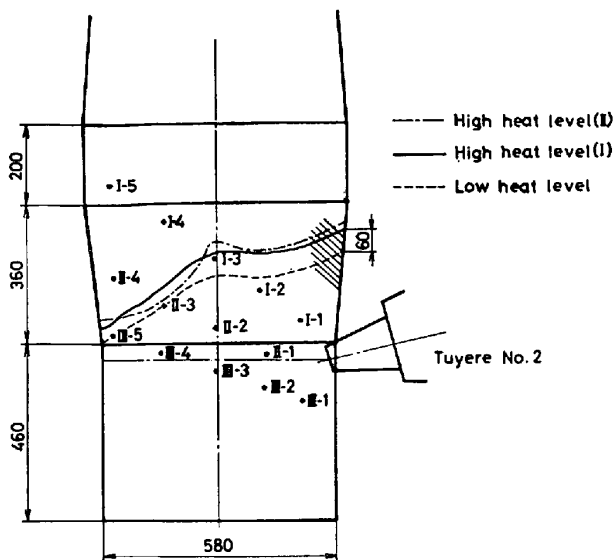


Fig. 3. Estimated melt-down level.

のメタルの固相線温度よりやや高いが、FeO その他の含有成分を考慮にいれれば融点はこれより低くなると考えられる。ただしここで考察の対象としたスラグが溶落直後のものであるという保証がないので、推定された温度が熔融温度を表わすと断定できないことはいうまでもない。

4.3 溶落面高さとの熱レベル

Fig. 3 は固液試料の所見を主とし、さらにスコープによる観察結果、測温値および別報²⁾の Fig. 7 に示した解体調査結果などの情報を総合して、熱レベルの異なる各時期（第 25 次操業）の溶落面高さを推定したものである。

4.2 で述べた温度の経時変化から、高温域の温度分布、したがってまた溶落面高さは 1 出鉄間隔内で経時的に変化すると推察される。炉頂ガス組成が、一般に出鉄後高 CO₂・低 CO 側に推移し、以後ある時期に両者が極値に達した後、つぎの出鉄前まで低 CO₂・高 CO 側に移行するという明確な傾向を示すことも、おそらく溶落面高さの経時変化と関係するものと考えられる。このことを考慮して平均的な溶落面高さを推定するため、固液試料の採取を、炉頂ガス組成がその 1 出鉄間隔内の変動の平均値を示す時期—出鉄後 45min~1 hr—に行なつてはいるが、Table 5 のメタル組成、Table 6 のスラグ組成の再現性は十分良好といえない。また別報²⁾の Fig. 7 の溶落面の形状に、高熱レベル II 期における異常炉況と吹止め後の冷却過程との影響が反映していることは確実であるから、これによる溶落面形状の推定にも問題があることはあきらかである。こうして Fig. 3 に示した溶落面高さは、1 出鉄間隔内のある時期に関するものであり、絶

対値として充分正確なものといえないことはいうまでもないが、各種の情報の総合の所産という意味で一定の精度をもち、熱レベルの変化による相対的变化を論じることが可能と思われる。

4.3.1 溶落面高さの変化と出鉄の Si の変化

高熱レベル I 期から低熱レベル期への移行に伴う出鉄の Si の変化は $1.50 - 0.75 = 0.75\%$ であり、Fig. 3 によればこのさい溶落面高さは約 60 mm 減少している。つぎに高熱レベル II 期への移行により、溶落面の形状はやや変化しているが、その高さは平均的にはほぼ高熱レベル I 期のそれに復帰している。すなわちこの熱レベル変化に伴い、溶落面高さは約 60 mm 増加したことになる。高熱レベル II 期では異常炉況の出現とも関連して、出鉄成分が不安定であり、操業条件を一定に保ちえた期間が短いため、この移行に伴う Si の増加幅には疑問があるが、Table 3 のデータから一応 $\Delta Si = 0.52\%$ とすると、溶落面高さの同程度の変化に対応する Si の変化は、操作要因によつて異なるということになる。

高熱レベル I 期のデータに不安があることを考慮して、O/C のみの変化によつて熱レベルを変化させた第 24 次操業の場合を検討してみる。この場合には測温法の不備やスコープ観察の欠除などのため、溶落面高さの推定の精度はより低い、高熱レベル期から低熱レベル期への移行による高さの変化は約 -80 mm、Si の変化は $1.50 - 0.72 = 0.78\%$ である。これを第 25 次操業の高熱レベル I 期から低熱レベル期への移行に伴う変化と比較すれば、ほぼ同等の ΔSi にたいして、送風熱を操作した場合のほうが溶落面高さの変化が小さいということになる。これから、第 25 次操業の高熱レベル II 期の Si を高熱レベル I 期のそれと同程度とするためには、おそらく (O/C をさらに減少させることによつて) 溶落面高さをより大きくせねばならなかつたと推察される。

送風熱と O/C との相違は、直観的には、前者の効果が燃焼帯およびボッシュガスの温度変化を介して、熔融域での Si 還元反応に直接的に、かつ集中的に及ぶのにたいし、後者の効果は熱流比と炉の上部での還元反応とを介して、間接的に熔融域に及ぶことと関係するものと思われるが、これを立入つて論ずるためには Si の還元機構の解明が必要である。

なお Si とならんで熱レベルの代表値とされる出鉄温度の変化は、第 24 次操業の高熱レベル→低熱レベルのさいには -20°C 、第 25 次操業の高熱レベル I→低熱レベルおよび低熱レベル→高熱レベル II にたいして、それぞれ -35°C および $+20^{\circ}\text{C}$ となつており、第 24 次操業における測温精度が低いことを考慮すれば、 ΔSi と

同質の変化ということが出来る。この変化が ΔSi に比して小さいことは、炉床での放熱が著しく大きいという試験高炉の特徴として説明されるが、 Si の還元量の大きな変化が優先し、これに伴う吸熱量の変化によつて溶銑頭熱の変化が抑制されたとみることも可能であり、これもまた Si の還元機構と関連づけて説明されねばならない。

4.3.2 溶落面高さの部分熱収支

熱レベルを定量的に表現し、かつ制御の目的に用いるため、部分熱収支をとつて高温域における余剰熱量を求め、これを熱レベルの指標とする試みは 1, 2 にとどまらない。ここではこの種の指標の最も典型的なものとして、IRSID のモデル⁹⁾で採用されている Wu パラメータをとり、これをソリューションロス (solution loss) 炭素量と類似の量である Z 量とともに Table 3 にかかげた。

これによると Wu の値は第 25 次操業の高熱レベル I → 低熱レベルにより約 10^5 kcal/t-Fe だけ減少し、第 24 次操業では出銑量や熱損失の値の相違のため、絶対値は第 25 次操業とかなり異なるが、高熱レベル → 低熱レベルによる Wu の減少はやはり約 10^5 kcal/t-Fe であつて、両者はよく一致する。したがつて第 25 次操業の低熱レベル → 高熱レベル II のさいの Wu の変化を、高熱レベル II 期の異常性を根拠として一応除外すれば、熱レベル変化要因が異なつても、同じ ΔSi には同じ ΔWu が対応するということになる。これから Wu パラメータは金属の Si で代表させた熱レベルをよく反映するということになる。

他方 IRSID のモデルでは、Wu の変化が熱レベルの実体であるコークス・リザーブ (coke reserve) 量の変化を表現し、このコークス・リザーブ量とは溶落面以下にあるコークスの量であるとしている。しかし上述したように溶落面の高さの変化は、 ΔSi で表わされる熱レベル変化が同じであつても、操作要因が異なれば異なる。それ故もしコークス・リザーブ量が熱レベルの実体であるとすれば、Wu はこの意味での熱レベルを代表するパラメータではありえない。これは、Wu が熱保存帯の存在を前提とし、この帯の温度を基準温度とするプロセッシング・ゾーン (processing zone) の熱収支から導びかれるものであつて、溶融域の大きさを直接代表するものではないことから、当然のことともいえる。

5. 溶融域における金属およびスラグの組成

5.1 試料と分析法

固液試料組成の定量にあつては、原則として金属

またはスラグとして明瞭に区別できるものだけを分析試料とし、金属については C , Si , Mn および S を、スラグについては SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , FeO を分析した。 C は検鏡法、 Mn は EPMA、 Si は EPMA および化学分析、 S は化学分析によつて定量し、スラグ成分はすべて化学分析によつて定量した。 Si の化学分析にあつては、未分離スラグ中の SiO_2 を分別するため、臭素メタノール溶解法を採用した。ただし金属試料の多くは小径 (5 mm 以下) の滴粒であつて、同一試料について全成分を分析できないので、同一ポケット内の複数個の金属試料のうち、あるものについては C , Si (EPMA 法)、 Mn を、他のものについては Si (化学分析)、 S を定量した。

半溶融試料中の金属の組成の定量 (検鏡法および EPMA 法) にあつては、溶融部と未溶融部の金属部分の組成を別々に求めた後、その平均値を算出した。スラグについては、未溶融部分を混入しないよう慎重に被検試料を分離させた。

Table 5 に金属組成、Table 6 にスラグ組成を示した。

Table 5 に示した C は上述の意味での平均値である。したがつて高熱レベル I の II-1 位置のように、完全に溶融状態にあつた試料では、3.6~3.7% は溶銑の C の変動範囲を表わすが、III-5 位置のような半溶融試料の場合は、0.5~1% の固体部分と 2~3.5% の溶融部分との平均値が 1.5~2.0% となつている。同じく半溶融試料であつても、固体鉍石とともに採取されている I-2 位置の場合は、溶融がまだほとんど進行していないことを反映して、真の変動範囲は 0~1.2% であつたため、その平均値も 0.3~0.4% と低くなつている。

また Si の EPMA 分析値と化学分析値とが一致していないのは、試料が同じでないから当然ともいえるが、化学分析では、臭素メタノール溶解法でも残留スラグの SiO_2 を分別しきれない場合がありうることを考慮する必要がある。ただし全体としての位置による Si の変化の傾向については、両者はよい一致を示しているといえる。なお高熱レベル I 期の 2 回目の試料では、Table 6 のスラグ組成から、休風の影響が残つているとみられたので、分析値をかかげていない。

5.2 金属およびスラグの組成の特徴

5.2.1 不均一分布

金属組成には、熱レベルに関係なく、径方向・周方向の不均一分布がみられる。すなわち C , Si , Mn はレースウェイ周辺で高く、中心部、羽ロ一羽ロ中間周辺部に向つて低下し、 S はこれと逆の傾向を示す。とくに

Table 5. Analysis of metal samples. (%)

		High heat level I					Low heat level					High heat level II				
		C%	Si%		Mn%	S%	C%	Si%		Mn%	S%	C%	Si%		Mn%	S%
			EPMA	C.A.				EPMA	C.A.				EPMA	C.A.		
I-1	1 3	1.1 ~1.5	0.17 1.24	1.35 1.35	0.06 0.21	0.093	1.0 ~1.3	0.11	0.31	0.06	0.205	1.5 ~1.8	0.13	0.70	0.06	
I-2	1 3	0.3 ~0.4	0.13 0.52		0.05 0.10		0.2 ~0.3	0.09		0.02		1.0 ~1.5	0.13	0.41	0.06	
II-1	1 3	3.6 ~3.7	3.10 4.96	3.99	0.09 0.21	0.080	3.2 ~3.6	1.56	0.52	0.12		3.6 ~3.7	1.43	2.00	0.12	
II-2	1 3	3.2 ~3.7	0.41 0.75	0.83	0.07 0.19	0.111	2.0 ~2.5	0.42	0.40	0.10	0.059	2.2 ~2.4	0.27	0.43	0.07	0.101
II-3	1 3	1.5 ~2.0	0.18 0.21	2.11	0.04 0.09	0.133	0.7 ~0.8	0.15	2.45	0.08	0.172	1.1 ~1.2	0.12	0.90	0.05	0.132
III-1	1 3	3.5 ~3.8	2.11	2.21	0.21	0.037	4.0 ~4.2	1.51	1.95	0.12	0.040	3.8 ~3.9	1.95	3.05	0.18	0.042
III-2	1 3	3.8 ~4.2	2.05 4.8	2.65	0.17 0.53	0.036	3.8 ~4.2	1.23	1.52	0.10	0.048	3.0 ~4.0	1.64	1.92	0.20	0.059
III-3	1 3	3.9 ~4.0	0.81 0.68	1.40	0.05 0.10	0.032	3.8 ~4.0	0.55	0.81	0.09	0.044	3.0 ~4.0	0.84	0.66	0.18	
III-4	1 3	3.5 ~3.7	0.14 0.46	0.69	0.05 0.06	0.076	2.0 ~2.5	0.40	0.49	0.10		3.0 ~3.5	0.45	0.33	0.12	0.060
III-5	1 3	1.5 ~2.0	0.16 0.19	0.86	0.05 0.18	0.112	1.0 ~1.5	0.07	0.16	0.06		2.0 ~2.5	0.15	0.13	0.08	0.006
IV-1	1 3	2.5 ~3.0	1.62 3.03	2.87	0.16 0.08		2.0 ~2.5	1.08		0.11		2.5 ~3.0	0.53	1.86	0.11	0.035
IV-2	1 3	2.0 ~2.5	0.32 0.12	1.23	0.08 0.11	0.119	1.0 ~1.2	0.12		0.03		2.0 ~2.5	0.35	0.27	0.11	0.046

Note: EPMA and C.A. mean the values determined by Electron-Probe-Microscope Analyser and chemical analysis, respectively.

Si はレースウェイ周辺では最終値より著しく高く、逆に周辺部（羽口ー羽口中間）ではかなり低い。ただしレースウェイ直上部（I-1 位置）のメタルは概して C, Si, Mn が低く、S が高い傾向を示す。

スラグ組成の不均一分布はメタル組成のそれほど顕著でないが、概してレースウェイ周辺で (FeO) が低く、(Al₂O₃) が高い。

5.2.2 高さ方向の変化と熱レベルの影響

当然の推移というべきであるが、メタルの C, Si, Mn は下方に向つて高くなり、S は逆に低下する。中心部では羽口レベルでほぼ最終値に近いメタル組成がみられる。熱レベルの相違は各位置における各成分の値の水準に明瞭に反映する。

スラグの塩基度は、珪石の影響が著しいとみられるものを除けば、ほぼ最終値に近い。(FeO) は概して最終値より高く、かつ下方に向つて低下するが、レースウェイ

下部のものでもまだ最終値より高い。熱レベルの相違は (FeO) の水準に明瞭に反映する。

5.3 Si の還元について

Fig. 4 に Si と C との関係を示した。これによれば Si は 1% 未満では C に依存し、C < 1% でもわずかに Si が還元されるようにみえる。しかしこれは半熔融試料の C を前述のような平均値として評価していることによるものであり、未熔融のメタル、したがって C < 1% では Si はほとんど認められなかつた。すなわち Si はメタルが熔融して C ≥ 2% となつてから還元されるとみられる。

Fig. 4 はまた C > 3% で Si が著しく還元されるが、ここでは Si が C とほとんど無関係であることを示している。これは熔融と昇温につれて滲炭が急速に進むこと、一方 Si の還元にとつて一定水準の C は必要であつても、それ以上高い C は不必要であることを示すも

Table 6. Chemical analysis of slag samples. (%)

		High heat level I					Low heat level					High heat level I				
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	CaO/SiO ₂
I-1	1	36.14	42.85	10.60	2.87	1.19	35.20	42.42	11.27	4.02	1.21	36.69	33.24	11.99	3.23	0.91
	2	36.67	43.13	10.76	2.00	1.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	43.91	38.24	10.30	1.29	0.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I-2	2	36.33	43.03	10.83	1.44	1.19	35.04	41.13	10.50	4.82	1.17	—	—	—	—	—
II-1	1	36.47	43.20	13.20	0.65	1.18	34.58	41.13	10.27	7.12	1.19	36.62	43.40	11.67	1.44	1.15
	2	37.87	43.19	11.18	1.72	1.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	36.33	44.90	12.75	0.50	1.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II-2	1	37.18	42.84	12.70	1.01	1.15	47.98	34.60	6.46	6.03	0.72	37.64	41.46	11.95	1.47	1.10
	2	37.22	39.01	8.73	2.08	1.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	47.62	36.76	9.66	0.89	0.77*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II-3	1	44.30	32.22	6.90	5.10	0.73	—	—	—	—	—	37.74	40.80	10.62	2.97	1.08
	3	38.02	42.02	7.07	2.37	1.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III-1	1	36.65	42.88	12.50	0.86	1.17	36.69	43.60	13.51	0.79	1.19	37.72	43.73	11.50	1.58	1.16
	2	38.17	43.38	11.06	1.07	1.14	36.72	43.28	12.13	0.57	1.18	—	—	—	—	—
	3	36.63	44.71	12.19	0.29	1.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III-2	1	36.72	42.59	12.50	1.19	1.16	34.93	43.67	13.15	1.29	1.25	37.89	43.19	11.66	1.15	1.14
	2	37.89	43.07	10.96	1.25	1.14	36.85	43.84	12.50	0.57	1.19	—	—	—	—	—
	3	36.33	44.90	12.46	0.57	1.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III-3	1	37.03	42.69	13.10	1.11	1.15	35.65	43.87	10.86	2.22	1.23	37.36	42.59	12.19	1.58	1.14
	2	37.25	42.68	10.70	1.72	1.15	36.95	43.91	12.26	0.57	1.19	—	—	—	—	—
	3	36.65	44.90	12.46	0.57	1.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III-4	1	36.88	42.99	12.60	0.93	1.17	34.85	43.43	8.86	3.65	1.25	37.08	42.38	11.34	1.79	1.14
	2	37.05	42.61	10.81	2.08	1.15	35.89	42.81	11.44	1.50	1.19	—	—	—	—	—
	3	37.11	43.54	11.27	1.22	1.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV-1	1	—	—	—	—	—	34.84	43.02	12.06	1.97	1.23	35.54	42.01	10.79	3.87	1.18
	2	35.70	39.31	10.26	6.91	1.10	34.89	41.90	11.17	2.48	1.20	—	—	—	—	—
	3	35.25	43.32	11.67	1.72	1.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV-2	1	36.68	43.99	7.64	3.91	1.20	—	—	—	—	—	33.09	43.01	9.43	12.99	1.30

* White quartzite particles were found in the sample.

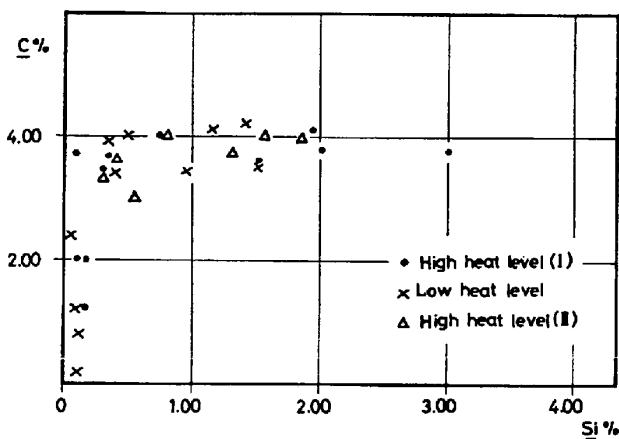


Fig. 4. Relation between $\underline{\text{Si}}$ and $\underline{\text{C}}$.

のであろう。

$\underline{\text{Si}}$ と (FeO) との間には Fig. 5 の関係があるが、

(FeO) < 2% では $\underline{\text{Si}}$ は (FeO) とほとんど無関係のようにみえる。このことは $\underline{\text{Si}}$ がレースウェイ周辺で著しく高いという事実とともに、 $\text{SiO}(\text{g}) + \underline{\text{C}} = \text{Si} + \text{CO}(\text{g})$ 機構の優位性を示すものと考えられる。ただし考察の対象をレースウェイ周辺に限れば、ここでは p_{O_2} がブドール (Boudouard) 平衡によつて規定される可能性—そのため (FeO) が急速に還元される—、非常に高い温度—Fig. 1 の A 点で 1750~2000°C, II-1 位置上方の A-C 中間点で 1750°C 程度—、試験高炉の特徴としての低い p_{CO} などのスラグ-メタル反応に有利な熱力学的諸条件がある。さらに Fig. 1 の A 点で Photo. 6 のように、フラッディング (flooding) 状態にあるスラグ中に直径数 mm のメタル滴が浮遊する状態が観察されていることから、この反応に有利な動力学的条件もある。した

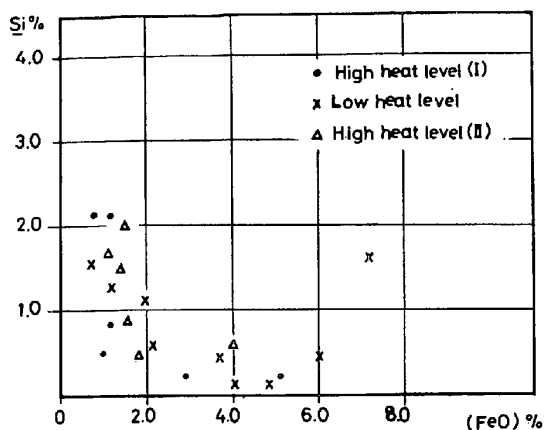


Fig. 5. Relation between $\underline{\text{Si}}$ and (FeO) .

がつてスラグ-メタル反応による $\underline{\text{Si}}$ の還元の可能性を否定してしまうことはいすぎであろう。

レースウェイ周辺で $\underline{\text{Si}}$ が過剰に還元されていること、および羽口水準でも (FeO) が最終値より高いことから、湯溜内での $\underline{\text{Si}} + (\text{FeO}) \rightarrow (\text{SiO}_2) + \text{Fe}$ による再酸化も考えうるが、その場合には羽口から遠い位置で、最終値より低い $\underline{\text{Si}}$ が再酸化によつてさらに低くなることをも考えねばならないから、この反応の過大評価には問題がある。

いずれにしても $\underline{\text{Si}}$ が径方向・周方向で不均一に分布するとすれば、湯溜での混合による均一化を想定せねばならず、 $\underline{\text{Si}}$ の最終値の形成にいたるまでの還元について、全面的で首尾一貫した考察を行なうためには、溶融域と湯溜でのメタルとスラグとの流れの形態と分布についての情報が不可欠である。またレースウェイ周辺のメタル組成が特異的ともいえることから、この周辺の全断面に対する重みを、特異性の程度とともに適確に評価することが重要な課題であろう。

なおレースウェイ直上部 (I-1 位置) のメタル組成が、他のレースウェイ周辺試料のそれとやや異なることは、この位置が相対的に上位にあることから当然ともいえるが、この付近の温度水準の大幅な変動や、操業中しばしば観察される生降りが羽口先端に接近した位置でみられることなどを考えあわせれば、この部分での装入物の相対的に急速な運動と関係しているとみるのが自然である。

5.4 (FeO) と熱レベル

スラグの (FeO) が低熱レベル期 (第25次操業) に明瞭な上昇を示していることは、送風熱の低下という操作が単に投入熱量の減少、したがつて燃焼帯とその近傍の温度低下という効果をもたらしただけでなく、炉の上部での還元-直接的には固相ガス還元-プラスソリューション・ロス反応域にも影響を与え、溶落面高さの低下とともに未還元のまま溶融域に入る FeO 量の増大をも招いたことを示している。炉内メタル試料および出鉄の $\underline{\text{Si}}$ の低下はこれらの変化の総括的な結果であるが、Fig. 7 にみられるような高 (FeO) 側での $\underline{\text{Si}}$ へ (FeO) への依存性は、直接的なものというよりは、滲炭や溶融の遅れと低温とを媒介とする間接的なものとみるべきであろう。(1例にすぎないとはいえ、低熱レベル期 II-1 位置のように、7.12% という (FeO) に 1.56% という高い $\underline{\text{Si}}$ が対応していることは、このことを示唆しているように思われる)。

いずれにしても、低熱レベル期には溶融域のスラグの (FeO) が上昇し、この (FeO) が最終値まで還元されるから、これによるコークス炭素の消費量も高熱レベル期のそれより増大せざるをえない。したがつて溶落面高さの変化が熱レベルの実体としてのコークス・リザーブ量の変化に対応するとしても、このリザーブ量のすべてが文字通りのリザーブであるとはいえない。もつとも (FeO) のこの変化によるコークス炭素量の変化自体は、 (FeO) の変化幅とスラグ比とを考慮すれば、たいして大きいものではない。しかし熱レベルの変化による溶落面高さの変化幅が操作の種類によつて異なるという前述の結果とあわせて考慮すれば、コークス・リザーブを熱レベルの実体とみなす場合には、その量だけでなく温度水準をもとりいれて、熱容量の形で表現し、このさい (FeO) の還元熱量を然るべく評価することが必要と思われる。

5.5 その他

5.5.1 $\underline{\text{Mn}}$ および $\underline{\text{S}}$ について

$\underline{\text{Mn}}$ はその絶対値が小さく、分析精度にも問題があるので、その還元に入らなかつて論じることはできないが、 $\underline{\text{Si}}$ とほぼ平行して還元されるように思われる。

$\underline{\text{S}}$ は溶融後急速に低下し、III-1~3 などの試料の $\underline{\text{S}}$ の値から、羽口レベル付近ではほぼ最終値に近づくとみられる。

5.5.2 最終スラグの形成

前述のように溶融域のスラグ組成は (FeO) を除けば、概して最終組成に近いものが多く、焼結鉱の脈石組成からみて、コークス灰分の同化が溶融そのものと密接に関連していることが推察される。しかし III-1~3 のスラグの (Al_2O_3) が他の試料と比べて概して高いことから、灰分の完全な同化と組成の均一化は湯溜で行なわれるものと考えられる。また低熱レベル期と休風後の高熱レベル I 期 2 回目のスラグ試料の (Al_2O_3) がやや低いことから、低熱レベルのもとではコークス灰分の同化も遅れる

と推察される。

なお炉内メタル試料中には、半溶融物で約 10% まで、溶融物の場合で 1% 未満の微小スラグ粒子の残留がみとめられたが、一般に半溶融試料では (CaO) = 80% のものが多いのに対し、溶融試料では塩基度が最終スラグと同程度の場合が多い。いずれにしても組成は焼結鉱の脈石組成とはかなり異なるので、Si の分析にあたってはこのスラグの (SiO₂) による誤差を回避する配慮が必要である。

6. 総 括

出鉄の Si を熱レベルの代表値とし、送風温度と送風水分、または O/C を変えて熱レベルを変化させ、溶融域からの固液試料の採取、測温、スコープによる観察などによつてこの領域の状態を調査して、つぎの結果をえた。

(1) 熱レベルの高・低によつて溶落面高さも上・下するが、同じ Si 変化に対応するこの高さの変化幅は、O/C を操作したときのほうが大きいようである。

(2) 送風熱を低下させると、溶解帯高さの低下とともにスラグ中 (FeO) の増大もおこる。コークス・リザーブを熱レベルの実体とみる場合には、その量ではなく、反応熱を含めた熱容量をとるのが妥当と思われる。

(3) 還元ないし半還元された焼結鉱はシタリングによつても「融着」する。メタルの溶解は 1350~1400

°C でおこるとみられる。

(4) メタル組成は径方向・周方向で不均一であり、とくに Si はレースウェイ周辺で最終値より著しく高い。溶融域におけるメタルとスラグの流れの分布、湯溜での混合についての情報が重要である。

(5) 溶融域におけるスラグ組成は (FeO) を除いて、かなり最終組成に近い。しかしコークス灰分の同化を含めて、最終組成におちつくのは湯溜においてである。

文 献

- 1) 鈴木吉哉, 張 貞植, 本田紘一, 桑野芳一, 呉平男, 松崎幹康, 館 充: 鉄と鋼, 60 (1974) 14, p. 2098
- 2) 館 充, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 張 東植, 呉平男, 松崎幹康: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 495
- 3) 鈴木吉哉, 岡本晋也, 館 充: 鉄と鋼, 61 (1975), S 421
- 4) I. Z. BUKLAN, I. D. BALON, V. N. MURAV'EV, and N. M. MISHCHENKO: *Stal in Eng.* (1970) 3, p. 183~187
- 5) 安藤 遼, 福島 勤, 岸本純幸: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S. 661
- 6) 児玉惟孝: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S. 665
- 7) 神原健二郎, 萩原友郎, 佐々木稔, 奥野嘉雄, 片山 力, 吉沢謙一: 鉄と鋼, 59 (1973), A. 77
- 8) 李 海珠, 館 充: 鉄と鋼, 60 (1973) 4, S. 3
- 9) C. STAIB and I. MICHARD: *J. Metals*, 17 (1965) 1, p. 33