

## 討1 高炉炉内ガス中の浮遊物測定に基づくアルカリ元素の循環挙動に関する考察

川崎製鉄 技術研究所 ○田口整司 小坂橋寿光 稲谷稔宏

高田至康 槌谷暢男

千葉製鉄所 高橋洋光 奥村和男 田川義輝

### 1. 緒言

以前から高炉内付着物生成と炉壁レンガ損傷を促す元素としてアルカリ，亜鉛が注目され，その炉内での蓄積濃化が問題視されてきた。最近では，炉内コークスのアルカリ吸収による強度低下や鉱石類の軟化熔融過程に及ぼすアルカリ，硫黄の影響などの報告がなされており，とりわけ炉内でのアルカリの挙動に関する報告は数多い。炉内でのアルカリ蓄積を考える場合，炉下部高温域におけるアルカリおよびアルカリ化合物のガス相への移行とこれらのガスが炉内を上昇し，上部低温域で反応，吸収，凝縮によって再び凝縮相へ移行して炉内を下降するというアルカリ循環量の増減と炉壁付着物中成分としての蓄積という二面がある。後者についてはその存在形態に関する詳しい報告があり，前者については主として高炉解体調査に基づく凝縮相中でのアルカリ濃度分布が報告されている。本報では高炉炉内ガス相から析出するダストを分析することにより，ガス相中でのアルカリの存在形態を把握し，ガス相から見たアルカリの高炉内循環挙動を検討した。

### 2. 測定方法

炉内ガスのサンプリングは既報の垂直ゾンデ実験<sup>1)2)</sup>と同様に行ない，測定系も同一である。使用したゾンデは全長 25 m，外径 43 mm φ，内径 30 mm φ の鋼管製で先端部にガス導入のため 5 mm φ の孔を無数に開けた。導入ガス中の水分凝縮を防ぐためサンプリング管系はすべて保温した。炉内温度，圧力，CO，CO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>，N<sub>2</sub> ガス組成等通常ゾンデ測定項目のほか，孔径 0.3 μ のメンブレンフィルターにおよそ 100 l のガスを導入し，ガス中ダストを採取した。採取したダストは吸湿性が強いのでフィルターごと P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 入りのデシケーターに保管し，実験終了後直ちに X 線回折，化学分析，X 線マイクロアナリシスに供した。

### 3. 測定結果

測定は千葉第 1 高炉において昭和 52 年 1 月に 3 週間の間隔をあけて 2 回行なった。それぞれの実験日の一日平均操業諸元を表 1 に示す。実験 I では炉熱レベルを低く，実験 II では炉熱を高くするような操業を指向している。実験 I で得られた炉内温度とガス組成の分布を図 1 に示す。炉内圧 P は実験 II で得られた曲線で代表させた。炉内の分布はこれまでの垂直ゾンデ実験と較べるとくに異なる点は認められない。炉内ダストの分析結果を表 2 に示す。X 線回折では 3 強線が確認できるもののみをピーク高さの高いものから順に示した。X 線回折の結果と化学分析値はよく対応している。表から 1100°C 以下の温度領域からくるダストはカリウムでは KCl，亜鉛は金属 Zn となっており，それ以上の温度領域からのダスト中ではカリウム，亜鉛ともにシアン化物となっていることがわかる。また実験 I では II の場

表 1 ゾンデ測定実施時の操業諸元

| 実験 | 出銑量<br>(t/D) | 送風量<br>(Nm <sup>3</sup> /min) | 酸素富化率<br>(%) | 吹込重油<br>(l/hr) | Ore/Coke<br>(-) | 溶銑温度<br>(°C) | 炉頂ガス<br>温度 (°C) |
|----|--------------|-------------------------------|--------------|----------------|-----------------|--------------|-----------------|
| I  | 1290         | 1390                          | 0.87         | 2400           | 3.15            | 1490         | 204             |
| II | 1320         | 1430                          | 0.91         | 1700           | 2.93            | 1500         | 233             |

77-A72

合に較べてダスト中のZn濃度が高く、全般にダスト濃度も高い。表中、実験Ⅰの№8の試料は実験終了後サンプリング管系に詰まったダストを採取したもので全測定時間中の平均的な組成を示している。また実験Ⅱの№15はサンプリング管系に詰まったダストによりガスが流れなくなったため、ゾンデ頭頂部より直接孔径の大きなフィルターでダスト採取したのでガス中存在濃度は不明である。

4. 考察

4.1 気相中での各成分ガス分圧の計算

採取したダストのX線マイクロアナリシスから、各元素はダスト中で均一に分散しており、数μの大きさに及ぶ粒子は見い出されなかった。このことから得られたダストは炉内ガス相から析出したものと考えられ、ここではダストは炉内ですべて気体として存在していたとして解析する。対象をK, Na, Znの各元素とCN, Clイオンに限れば、化学分析値から次の5つの物質収支式が成り立つ。(実験Ⅰの場合を例にとる)

$$P_K + 2 P_{K_2Cl_2} + P_{KCN} = 2.24 \times 10^{-6} C_K P_T / M_K \quad (1)$$

$$P_{Na} + 2 P_{Na_2Cl_2} + P_{NaCN} = 2.24 \times 10^{-6} C_{Na} P_T / M_{Na} \quad (2)$$

$$P_{Zn} + P_{ZnCl_2} + P_{Zn(CN)_2} = 2.24 \times 10^{-6} C_{Zn} P_T / M_{Zn} \quad (3)$$

表2 炉内ダスト分析

| 実験 | No | シャフト上端からの距離 (m) | ダスト濃度 (g/Nm³) | X線回折による同定                     | 化学分析 (%) |      |       |      |        |     |
|----|----|-----------------|---------------|-------------------------------|----------|------|-------|------|--------|-----|
|    |    |                 |               |                               | Na       | K    | Zn    | CN   | Cl     | S   |
| Ⅰ  | 1  | 4.0 (860℃)      | 0.5           | Zn                            |          |      |       |      |        |     |
|    | 2  | 7.0 (930℃)      | 1.09          | Zn, KCl                       | 0.47     | 6.5  | 7.0   | 0.4  | 3.2    |     |
|    | 3  | 10.0 (975℃)     | 1.46          | Zn, KCl                       | 0.40     | 3.9  | 8.0   | 0.4  | 1.9    |     |
|    | 4  | 11.0 (950℃)     | 1.44          | Zn, KCl                       | 1.04     | 6.0  | 5.8   | 0.5  | 1.3    |     |
|    | 5  | 12.5 (1030℃)    | 3.58          | Zn, KCl                       | 0.40     | 22.0 | 4.7   | 2.6  | 1.3    |     |
|    | 6  | 13.5 (1170℃)    | 3.05          | Zn(CN)₂·KCN, 2K₂CO₃·3H₂O, Zn  | 1.50     | 37.2 | 12    | 12.0 | 0.1    |     |
|    | 7  | 15.0 (1240℃)    | 1.05          | Zn(CN)₂·KCN, NaKCO₃·6H₂O      | 2.30     | 39.5 | 9     | 15.1 | 0.9    |     |
|    | 8  | (全測定時総合試料)      |               | Zn, Zn(CN)₂·KCN, KCl          | 0.50     | 24.1 | 2.5   | 6.0  | 1.3    | 1.7 |
| Ⅱ  | 9  | 7.0 (983℃)      | 0.36          |                               | 1.10     | 32.6 | 1.7   | 0.03 | 2.2    |     |
|    | 10 | 10.0 (920℃)     | 0.33          |                               | 0.60     | 28.5 | 1.9   | 0.03 | 0.9    |     |
|    | 11 | 11.0 (984℃)     | 0.20          | KCl                           | 0.50     | 32.4 | 1.4   | 3.2  | 0.3    |     |
|    | 12 | 12.0 (1104℃)    | 0.44          | Zn(CN)₂·KCN, Zn               | 0.50     | 39.8 | 1.0   | 0.02 | 0.2    |     |
|    | 13 | 13.0 (1217℃)    | 1.53          | Zn(CN)₂·KCN, 2K₂CO₃·3H₂O, Zn  | 0.60     | 38.9 | 1.1   | 9.6  | 0.04   | 1.2 |
|    | 14 | 14.0 (1256℃)    | 1.52          | KCN, 2K₂CO₃·3H₂O, Zn(CN)₂·KCN | 0.90     | 46.6 | 6     | 17.3 | 0.01   | 0.5 |
|    | 15 | 15.0 (1273℃)    | —             | KCN, α-Fe                     | 3.50     | 30.4 | < 0.2 | 8.0  | < 0.01 | 0.2 |

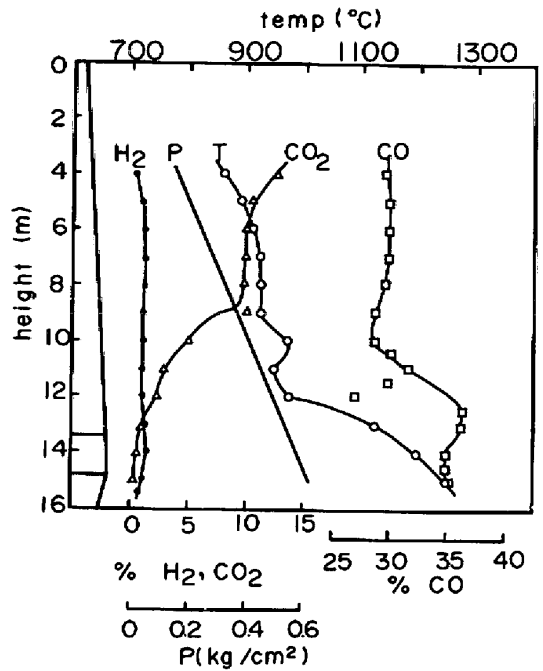


図1 千葉第1高炉炉内分布(実験Ⅰ)

$$2 p_{K_2Cl_2} + 2 p_{Na_2Cl_2} + 2 p_{ZnCl_2} = 2.24 \times 10^{-6} C_{Cl} P_T / M_{Cl} \quad (4)$$

$$p_{KCN} + p_{NaCN} + 2 p_{Zn(CN)_2} = 2.24 \times 10^{-6} C_{CN} P_T / M_{CN} \quad (5)$$

ここで、(1)～(5)式において  $C_i$  は  $i$  成分の存在濃度 ( $mg/Nm^3$ )、 $M_i$  は分子量 ( $g/mol$ )、 $P_T$  は炉内ガス絶対圧 ( $atm$ ) である。さらにこれらの気相内では平衡が成り立っているとすると(6)～(11)式を得る。

$$2K + Cl_2 = K_2Cl_2 \dots\dots\dots \Delta G_1^0, \quad K_1 = p_{K_2Cl_2} / p_K^2 \cdot p_{Cl_2} = \exp(-\Delta G_1^0 / RT) \quad (6)$$

$$2Na + Cl_2 = Na_2Cl_2 \dots\dots\dots \Delta G_2^0, \quad K_2 = p_{Na_2Cl_2} / p_{Na}^2 \cdot p_{Cl_2} = \exp(-\Delta G_2^0 / RT) \quad (7)$$

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2 \dots\dots\dots \Delta G_3^0, \quad K_3 = p_{ZnCl_2} / p_{Zn} \cdot p_{Cl_2} = \exp(-\Delta G_3^0 / RT) \quad (8)$$

$$K + \frac{1}{2} C_2N_2 = KCN \dots\dots\dots \Delta G_4^0, \quad K_4 = p_{KCN} / p_K \cdot p_{C_2N_2}^{1/2} = \exp(-\Delta G_4^0 / RT) \quad (9)$$

$$Na + \frac{1}{2} C_2N_2 = NaCN \dots\dots\dots \Delta G_5^0, \quad K_5 = p_{NaCN} / p_{Na} \cdot p_{C_2N_2}^{1/2} = \exp(-\Delta G_5^0 / RT) \quad (10)$$

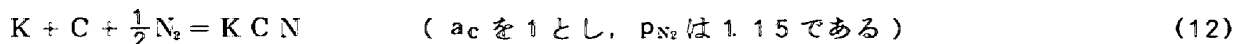
$$Zn + C_2N_2 = Zn(CN)_2 \dots\dots\dots \Delta G_6^0, \quad K_6 = p_{Zn(CN)_2} / p_{Zn} \cdot p_{C_2N_2} = \exp(-\Delta G_6^0 / RT) \quad (11)$$

各測定温度におけるこれらの反応の標準自由エネルギー変化  $\Delta G_i^0$  が与えられれば(1)～(11)式は  $p_K$ ,  $p_{Na}$ ,  $p_{Zn}$ ,  $p_{K_2Cl_2}$ ,  $p_{Na_2Cl_2}$ ,  $p_{ZnCl_2}$ ,  $p_{KCN}$ ,  $p_{NaCN}$ ,  $p_{Zn(CN)_2}$ ,  $p_{Cl_2}$  および  $p_{C_2N_2}$  の11個の未知数に関する11個の非線型連立方程式として、数値的に解ける。ここで各成分ガスのモノマーとダイマーについては物質収支上どちらか一方、より安定なものを考慮すれば他方は無視し得るとした。(11)式中の  $\Delta G_6^0$  については現在までのところ明らかになっていない。しかしX線回折の結果から高温域では  $Zn(CN)_2 \cdot KCN$  が明瞭に存在することがわかっており、この化合物はガス相から凝縮した  $Zn(CN)_2$  と  $KCN$  の融体が  $500^\circ C$  付近で共晶したものと考えられるので高温域においては  $p_{Zn(CN)_2}$  と  $p_{KCN}$  はほぼ等しく高い値を示す筈である。そこで  $K_6 = 10^n \times K_4$  ( $n$ : パラメータ) として連立方程式を解き上記の条件を満たす  $n$  の値は  $n \geq 6$  であることがわかった。そこで  $n = 6$  とし、その他の  $\Delta G_i^0$  は文献より与えて各成分の分圧を求めた。結果を図2に示す。各成分の分圧は定性的にはX線回折で同定された分布とよく合致している。金属カリウムは大気中では直ちに变化してしまうのでX線回折では顕著なピークとして検出されないが、 $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$  として同定された  $K$  はガス中では  $K$  蒸気であったと考えられる。測定した  $930^\circ C \sim 1240^\circ C$  の領域ではアルカリ、亜鉛ともにガス相中では金属蒸気が最も高い分圧を有している。なお、最下端の15m位置において  $p_K$ ,  $p_{KCN}$  が13.5m位置の場合より低下しているのは、ゾンデサンプリング管内でダストが析出し、管内ガス流速を著るしく低下させたため、相当量のダストが管内にトラップされたことによる。

#### 4.2 気相中の循環アルカリ量と存在形態

前節で求めた各成分の分圧から、アルカリ、亜鉛の気相として、存在形態別の循環量を図3に示した。上述の理由から15m位置でのプロットを省略した。図中羽口レベルのガス中カリウム循環量は垂直ゾンデ実施日とほぼ同時期に羽口レベルから採取した炉内ガス中に  $KCN$  が  $4.7 g/Nm^3$  含まれていたこ

とに基づくものである。このとき、金属カリウム分圧は(12)式により2000Kでの $P_{KCN}$ との平衡値



として与えた。図より炉内上昇ガス中のアルカリはほとんどKとK化合物である。羽口部での銑鉄t当りの循環量はK換算で約10kg/t-pig, 軟化溶解帯を出た直後と考えられる1200°C付近では2.2kg/t-pigであり, 1000°C以下の温度領域では実際上ほとんどアルカリの循環はないと考えて良いであろう。一方Znは主として1200°C以下の温度領域で循環しており, シャフト中部でも1.5kg/t-pigの循環量があり, 装入Zn量と比べ大きな蓄積量となっている。これらのアルカリ, 亜鉛化合物の飽和蒸気圧は全温度範囲で図2の分圧より充分大きく, ガス相からの融体の凝縮はないと考えられるので, アルカリと亜鉛との循環領域の違いはそれぞれの元素の気-液および気-固反応の結果, 凝縮相として安定な化合物の温度領域の違いに基づくものと考えられる。具体的にはカリウムは $K_2SiO_3$ もしくはコークス中への吸収として凝縮相に移り, 比較的高温まで安定な化合物を作る。これに対し亜鉛の場合には $ZnO$ ,  $ZnSiO_3$ など1000°C前後で還元され上記 $P_{Zn}$ を有する計算になる。

文献 : 1)岡部, 浜田, 渡辺; 鉄と鋼, 55(1969), p764 2)板谷, 福武, 岡部, 長井; 鉄と鋼, 62(1976)5, p472 3)I. Barin, O. Knacke: Thermochemical properties of inorganic substances (1973) [Springer-Verlag]

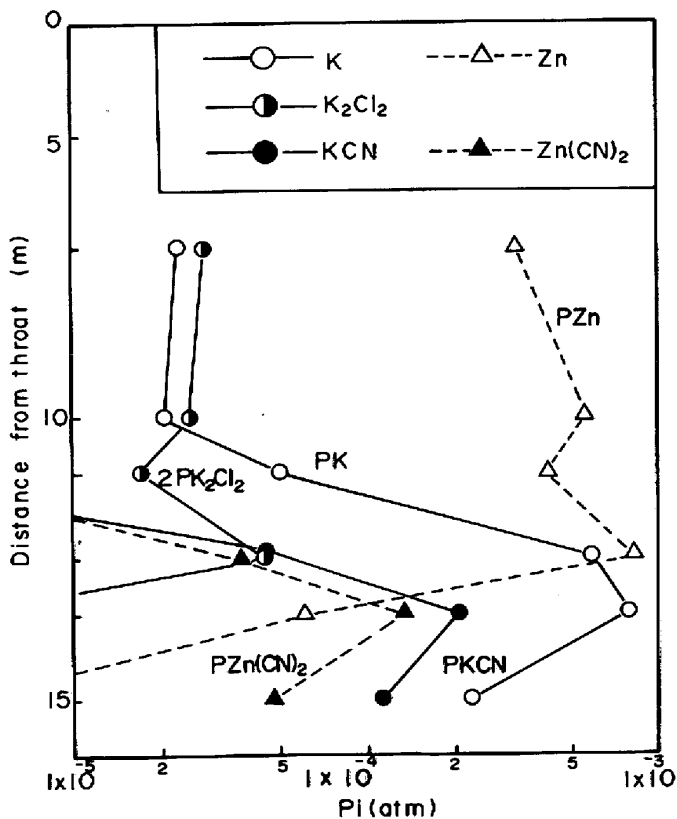


図2. 炉内ガス中アルカリ化合物, 亜鉛化合物の推定分圧

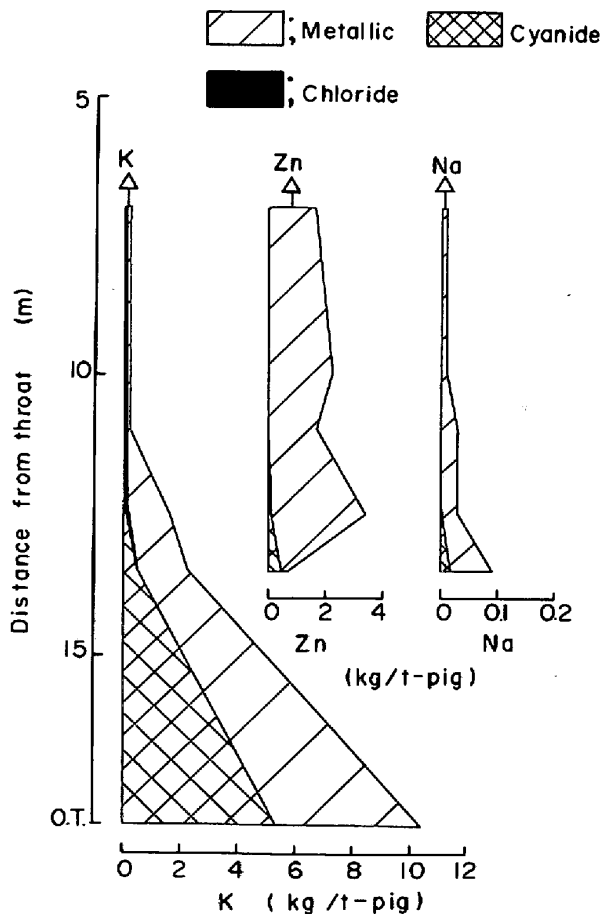


図3. ガス中アルカリ, 亜鉛の形態別循環量 (Metallic 換算)