

### 討3 解体高炉内におけるアルカリの挙動について

新日本製鐵

下村泰人 佐々木稔 西 徹  
西川 潔 榎戸恒夫

#### I 緒 言

新日鐵では、昭和45年に広畑第1高炉、昭和46年には洞岡第4高炉を操業状態のまま吹止め、直ちに注水冷却後、炉内状況を調査した<sup>1)</sup>。本報では、これらの解体調査で明らかとなった高炉内におけるアルカリの分布及びアルカリの高炉炉内反応に及ぼす影響について述べる。

#### II 炉内アルカリ分布

##### 1) 高炉塊状帯、軟化帯におけるアルカリ

鉍石類中アルカリ分布及びコークス類中アルカリ分布を図1に示す。図に示されるごとく、広畑1BFは炉中心付近にアルカリの高濃度域があり、洞岡4BFは炉壁部に高濃度域がある。いずれも炉内融着層プロフィールと良い一致を示している。又これらの濃度分布をテンピルペレットで求めた温度分布と対応させると、図2のごとくなり、各炉とも1100℃付近からアルカリの濃度上昇があり1200～1300℃に濃度ピークが存在し、アルカリ分布は炉内温度分布に依存することが分る。

##### 2) 熔融滴下過程におけるアルカリ

融着層(広畑1BFシャフト中段付近のもの)内部におけるアルカリの濃度分布を図3に示す。アルカリ濃度は、装入時よりもはるかに高く融着層内では高さ方向で上にいくに従い減少している。融着層下部及び滴下直後に多量存在するアルカリも、滴下過程中に急速に減少する。

#### III アルカリの炉内循環について

以上述べたごとく、鉄鉍石類中のアルカリは、融着層の半熔融部で0.5% (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) 以上の高濃度域があり、ついで塊状部では0.1～0.4%の含有量となっている。気相中のアルカリは鉍石層が塊状にある段階で鉍石に吸収され融着化の始まる段階でそれは最高になることを表わしている。高炉に装入されるアルカリ源は主に焼結鉍であり、その形態はSilicateもしくはCarbonateとされている。これらはシャフト上部で分解しアルカリ酸化物として鉍石類に含まれ、鉍石類は下降に従いガス中アルカリを吸収する。1400℃以上の温度域に至り熔融滴下が始めると、C並びにNと反応してガス状の化合物に変わる。この化合物は強い還元力を有し酸化鉄の還元にあずかる。

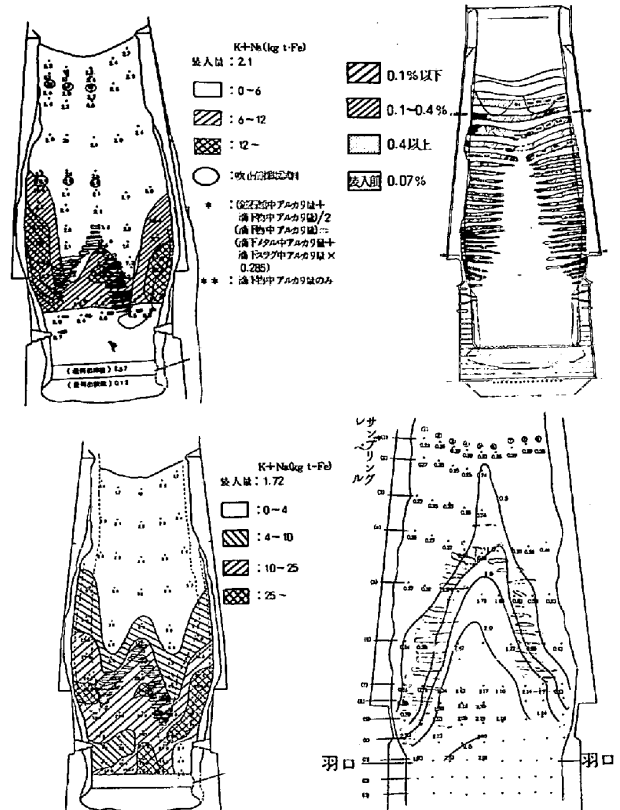


図1. 炉内アルカリ分布  
右上 広畑1BF鉍石 右下 コークス  
左上 洞岡4BF鉍石 左下 コークス

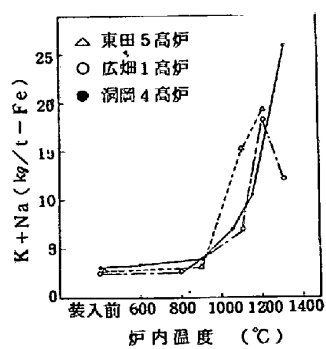


図2. 炉内温度とアルカリの関係

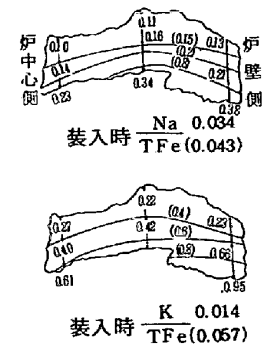


図3. 融着層内におけるアルカリ

このアルカリ酸化物は、鉍石層の融着溶け落ち過程でスラグ化し、滴下スラグ中に1~2%程度含有する。アルカリの炉内における揮発・沈積・熔融の過程は、およそ次の通りである。この揮発・沈積・熔融の炉内循環過程を広畑1BFの場合について計算した結果を図4に示す。これは塊状帯にある鉍石量、融着帯にある鉍石量並びに滴下帯にあるコークス量を求め、それぞれのアルカリ含有量から試算したものである。これによると装入量の約6倍のアルカリが循環している。

Ⅳ 付着物形成に及ぼすアルカリの影響

よく知られているように、シャモットレンガはアルカリと反応して膨張し、レンガ表面は粘着性を帯びる。そしてレンガの膨張による張り出しが原因となって鉄鉍石類が堆積すると、アルカリが他のガス状物質とともに鉄鉍石と反応し、レンガ面に固着させて付着物を形成する。生鉍石の使用割合が高く、ガス

流れが十分に管理されていない時期に見られたのは、層状に並んだ金属鉄の間をアルカリ珪酸塩が埋めている強固な付着物であった。これは炉壁側に強いガス流れのあったことを推定させるものである。

広畑1高炉解体時に採取された付着物は、鉄鉍石類が融着化した状態にあって、これまで報告された付着物とは違っている。この型の付着物は洞岡4高炉でも見られた。図5には広畑1高炉のシャフト部と朝顔部の付着物の構造を模式的に示した。金属鉄に富むち密な層は金属鉄粒が薄層状に並んでいて、きわめて強固である。第2、第3の層も炉内側表面は滑らかであり、ある時期稼働面であったと考えられる。⑨、⑪、⑬のレベルでは、鉄鉍石類の堆積と付着物化が2回以上行なわれたことが推定される。鉍石融着層とレンガとの間には、酸化亜鉛と炭素を主体とする層が介在している。このような脆い析出層を根にして鉄鉍石類が付着物に成長することはできないので、付着物形成後にレンガとの間隙に酸化亜鉛と炭素が析出し、鉍石融着層を炉内側に押し出していったものと思われる。

鉄鉍石類が融着化して付着物になる過程を知るために、鉍石融着層から塊状コークスを取り除いたあと、粉碎、磁選してその非磁着分の組成を調べた。これを表1に示す。試料⑦の薄い表面層ではアルカリと一緒に酸化亜鉛も付着しているが、スラグ成分中のアルカリ含有量は10%に近い。この含有量は試料⑨の第1層および⑪の第1層ではともに12%を越している。試料⑨の第3層では8%とやや低い。前節で述べた塊状帯、融着帯での鉄鉍石類のアルカリ吸収量に比べると、数倍高くなっている。付着物になった鉄鉍石類は、降下せず停滞したため、このように多くのアルカリを吸収したと考えられる。鉄鉍石類が自溶性化されていなければ、このアルカリは、多量の融液を発生してち密な付着物に成長させるのに十分な量といえる。

降下する鉍石層の融着化にアルカリがどの程度影響するかは後に考察するが、付着物の場合はアルカリ含有量が高いので、融着開始温度を大幅に下げる可能性がある。(K, Na)<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub>系では10%のアルカリの含有によって融着の生成が1000℃に近い温度で始まる。一方付着物の組織観察では全面的なスラグ融液発生跡が見られないので到達温度としてはそれほど高くない。これより付着物は、まず鉄鉍石類の局所的な停滞があり、ついでアルカリの吸収、蓄積が進み、そこに1000℃を越える熱いガスが炉壁側に流れて形成が行なわれるものと考えられる。

以上のごとく、二つの高炉においては、付着物の形成にアルカリが組成上の大きな要因になっている。しかしながら、鉄鉍石類の降下停滞とガス流れの炉壁側への偏りはともに一時的な要因であり、定常的なものではない。炉内容物組成をもとにしたアルカリ分布に付着物の生成状況が一致しない理由はここにある。循環ガス成分との対応は、むしろ酸化亜鉛と炭素の析出層の生成にみられる。鉄鉍石類が付

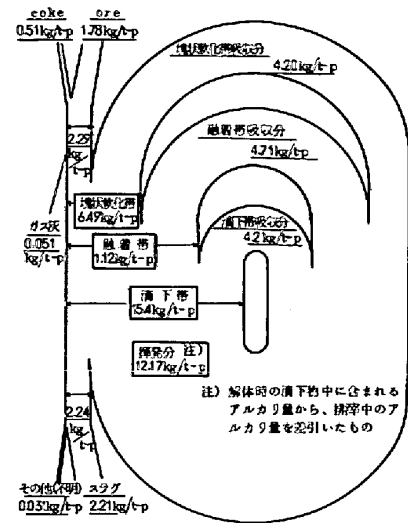


図4. 炉内アルカリの循環量

着物化したあとに析出層の形成が起こるとすればよく説明できる。この析出層は付着物を炉内側に押し出す点では操業に悪影響を与えるが、付着物を炉壁レンガから切り離して落ちやすくするという点ではよい結果をもたらすことが期待される。

表1 付着物中“鉍石融着層”の非磁着分  
化学組成(広畑1BF)  
(単位%)

試料	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	C	S	ZnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	$\frac{K_2Na_2O}{スラグ生成}$
⑦ 表面層	22.39	11.66	8.60	16.11	2.11	3.18	1.94	15.56	3.24	0.87	9.65
⑨ 第1層	6.72	27.68	16.10	32.09	1.14				5.25	1.86	12.59
⑨ 第3層	16.20	19.72	12.70	23.35	0.87		0.92		3.08	2.12	8.40
⑭ 第1層	3.23	23.68	16.70	24.52	0.92	15.04			8.09	1.40	12.60
⑯ レンガ変質層	5.25	31.04	21.51			6.15	0.13	1.52	20.76	1.75	

注) スラグ成分: SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + MgO + K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O

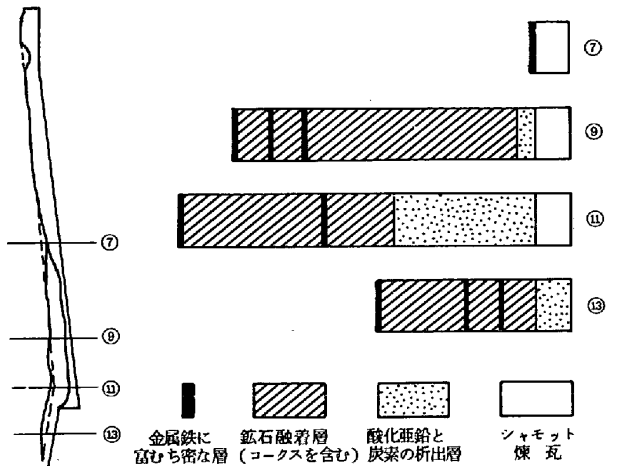


図5. 付着物の構造模式図

V 考 察

1) 鉍石の融着化に及ぼすアルカリの影響

鉍石層の熔融滴下機構解明の一助として、鉍石層の熔融滴下に及ぼすアルカリの影響について机上実験にて検討した。実験条件を表2に示す。

実験方法として、高炉内中心部のごとく装入物が装入と同時に急速に還元を受ける条件を想定し試料を1200℃～1300℃の所定の高温に加熱してから急速に還元した。結果を図6に示す。図に示すごとくアルカリ無添加の場合収縮率は、20%以上であるが、圧損はほとんど変化せず、鉍石層は融着していない。それに対しアルカリを添加した場合は、収縮率は50%以上となり、圧損も時間とともに急速に増し軟化融着の進んでいることがわかる。軟化融着後の組織観察では、焼結鉍の軟化が著るしく、スラグ融液の発生が見られるのに対し、ペレット、塊鉍石はほとんど軟化せず原形を留めた状態となっている。

天然鉍石及び酸性ペレット内の脈石成分は、アルカリを添加しない場合、周囲のFeOと反応して鉄—シリケート系スラグを生成し、このスラグは1100℃以上では融体となるが、そこにアルカリが存在するとアルカリの溶解により速やかにFeOの放出が行われ、比較的高融点のアルカリシリケート系スラグを生成すると共に表面に金属鉄が生成するため、軟化融着が進行しない。それに対し塩基性焼結鉍の場合、アルカリが存在しないとCaO—SiO<sub>2</sub>系の比較的高融点のスラグを生成するが、アルカリが存在すると、前述したごとくNa<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>—CaO系の低融点スラグを生成するため軟化融着が進行する。

試料	焼結鉍(C/S=2.0)酸性ペレット,天然鉍石
粒度	鉍石類 10% コークス 15%
層厚	鉍石類 30% コークス 30%
ガス	N <sub>2</sub> , CO 15 l/min
アルカリ	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (鉍石の10%)
反応管	内径53%φ鋼管

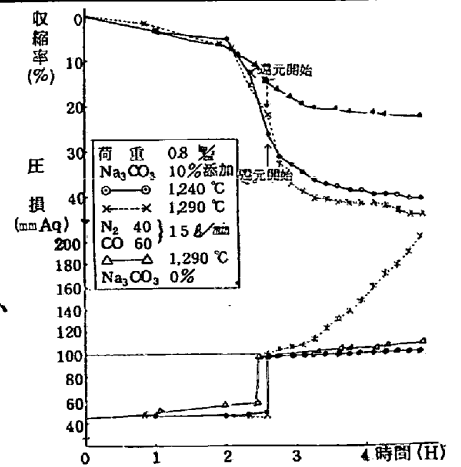


図6. 軟化融着に及ぼすアルカリ添加の影響

図6. 軟化融着に及ぼすアルカリ添加の影響

2) コークスの反応性に及ぼすアルカリの影響

一般にコークスは高温で処理されると黒鉛化が進み、コークス気孔壁は固くなりコークス性状としては良くなる傾向があるが実際は図7に示すごとく炉中段から下段にかけてコークスの反応性は急激に増大している。すなわち炉内コークスは炉内の温度履歴によって黒鉛化が進みコークス気孔壁は固くなり、コークス性状は良くなっているにもかかわらず反応性指数が高くなっているということである。

炉内コークスの反応性指数の変化状況を見ると、前述の炉内アルカリ分布と良い一致を示している。この結果より判断するとアルカリのコークス表面への付着によって炉内コークスの反応性指数が高くなったものと考えられる。この現象は広畑、洞岡両高炉について共通してみられ図8に示すごとく、アルカリ濃度の上昇によってコークスの反応性は増加する傾向が見られる。

アルカリ濃度分布がコークスの反応性すなわちCO<sub>2</sub>ガスによるコークスの劣化に影響を及ぼし、その結果としてコークスの粒度変化、強度変化に影響を及ぼすということは、高炉の操業状態によっては同一コークスであってもコークスの劣化状況が異なることを意味し、炉内コークスの性状管理上非常に重要であると考えられる。

図9に、東田、広畑および洞岡の3高炉の反応性の変化の比較を示した。この結果によると装入コークスの反応性は洞岡コークスが最も高いが、炉内における変化では東田の場合が最も大きく、広畑の場合の変化度合が特に小さいのがめだっている。この東田と広畑の炉内採取コークスの反応性の差異は高炉操業状態の差異による、アルカリの濃度分布、ガス雰囲気と温度分布の差によって生じたものであると考えられる。すなわち東田5高炉の場合、炉内のアルカリ濃度の高いところがCO<sub>2</sub>雰囲気がかつ温度が1000℃～1100℃であったために炉内でのコークスのCO<sub>2</sub>による劣化が著しく、粒度、強度の変化も大きい。この結果、炉内採取コークスの反応性が、アルカリの多量付着とコークス自体の劣化の両方から高く表示され、広畑1高炉の場合、炉内のアルカリ濃度分布が高いところがCO<sub>2</sub>雰囲気、かつ高温部(1200℃以上)にあったために炉内でのコークスのCO<sub>2</sub>による劣化が少なく、むしろコークスカーボンの質は向上していたため、粒度、強度の劣化が少なく、炉内採取コークスの反応性が、アルカリの付着があったにもかかわらず、高目に表示されなかったと考えられる。

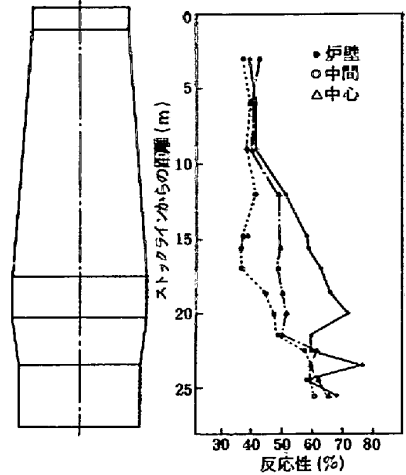


図7. コークスの反応性変化 (洞岡4BF)

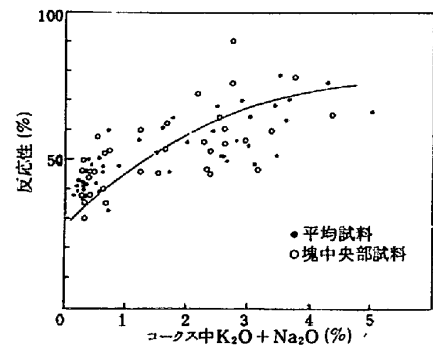


図8. アルカリと反応性指数

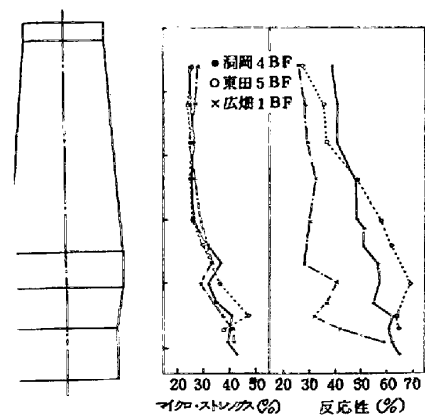


図9. 東田、広畑、洞岡のコークス反応性変化

註) コークスの反応性指数

粒度 10~20メッシュ 試料 20mmφ × 50mmH

温度 950℃ ガス CO<sub>2</sub> 150 l/mm

表示法 生成ガス中のCO%

文献 1) 神原他:鉄と鋼, 62(1976), P535