

銑鉄中のケイ素とイオウの濃度に及ぼす高炉操業要因の影響

田村 健二*・斧 勝也*²・西田 信直*³

Effects of Operating Factors of Blast Furnaces on the Contents of Silicon and Sulphur in Pig Iron

Kenji TAMURA, Katsuya ONO, and Nobunao NISHIDA

Synopsis:

For the purpose of determining optimum operating conditions for the refining processes of iron and steel making, transfer reactions of silicon and sulphur into pig iron were studied from the kinetic and thermodynamic points of view, and general estimation equations were derived concerning contents of silicon and sulphur in pig iron. The results obtained were summarized as follows :

(1) Simulation was carried out by making use of actual operating data of thirteen blast furnaces whose operating conditions were different with regard to inner volume, production rate, fuel rate, and so forth, and it was confirmed that the equations in the present paper agreed approximately with the actual ones.

(2) It was clarified that actual contents of silicon and sulphur in pig iron were nearly the equilibrium ones on the assumption that the partial pressure of CO generated in the layers of slag and pig iron was much the same as blast pressure.

(3) Main operating factors exerting influence on the silicon content in pig iron were blast pressure, pig iron temperature, slag composition (basicity, contents of MgO and Al₂O₃), and pig iron composition (contents of C and Mn), and the effects of these factors on the silicon content were evaluated quantitatively.

(4) Kinetic analysis as to the silicon transfer from SiO gas to molten pig iron in the region of blast furnace tuyeres indicated that besides the factors described above (3), the silicon content would be influenced by production rate and the dropping distance between a tuyere level and an inner edge of a cohesive zone.

(5) Main operating factors exerting influence on the sulphur content in pig iron were blast pressure, total input sulphur, pig iron temperature, slag rate, slag composition (basicity contents of MgO and Al₂O₃) and pig iron composition (contents of C and Si), and the effects of these factors on the sulphur content were evaluated quantitatively.

1. 緒 言

銑鉄中のケイ素 (Si) とイオウ (S) の濃度は、高炉の燃料比および炉熱状態と密接な関係があり、さらに、製鋼工程における精錬条件たとえばスラグ生成量や脱硫・脱リン条件にも大きな影響を及ぼすため、重要な高炉操業管理指標として古くより用いられてきた。したがって、製銑・製鋼の一貫工程における最適な精錬条件を策定するために、任意の高炉操業条件から銑鉄中の Si と S の濃度を的確に推定できるような総括推定式が必要で

ある。

ところで、銑鉄中への Si の移行反応に関しては、スラグ・溶銑間の Si の分配反応に関する熱力学的研究^{1)~3)}、反応速度論的研究⁴⁾ および反応機構に関する現象論的研究⁴⁾ などの多くの研究が報告されている。しかし、銑鉄中の Si 濃度は、炉床部におけるスラグと溶銑間の Si の分配平衡値からかなり隔たつていと一般には認識されており、銑鉄中の Si 濃度に及ぼす各種の高炉操業要因の影響を定量的に評価できるまでには至っていない。

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 5 月 26 日受付 (Received May 26, 1980)

* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*² 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (現:海外製鉄原料委員会)工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., Now Committee for Overseas Iron and Steel Raw Materials)

つぎに, S についても, 脱硫反応機構に関する研究⁶⁾, 熱力学的・速度論的研究^{8)~10)16)}, 統計的解析¹¹⁾ および実炉操業試験¹²⁾などの多くの研究調査がなされている。しかし, Si の場合と同様に, 銑鉄中の S 濃度はスラグ・溶銑間の S の分配平衡値からかなり隔たつており, 銑鉄中の S 濃度や高炉操業要因の脱硫効果の推定は, 結局, 重回帰分析などによらざるを得なかつたのがこれまでの実態である。

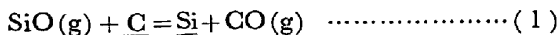
本論文では, 高炉炉床部におけるスラグと溶銑間の Si および S の分配反応を主として平衡論的観点から考察し, 銑鉄中の Si および S の濃度の総括推定式を導いた。そして, 実炉操業データを用いてシミュレーションを行い, 銑鉄中の Si および S の濃度の推定値と実測値を比較し, あわせて, Si および S の濃度に及ぼす高炉操業要因の影響を定量化した。なお, Si については, SiO ガスから溶銑中への Si 移行反応に関する速度論的・統計的考察も行った。

2. 銑鉄中 Si 濃度の推定

2.1 羽口近傍滴下帯における SiO ガスから溶銑への Si 移行反応速度に基づく銑鉄中 Si 濃度の推定

2.1.1 銑鉄中 Si 濃度の推定基礎式

SiO ガスから溶銑への Si 移行に関する総括反応式として(1)式を考えると, 逆反応を無視した場合の反応速度式として, 樋谷らは(2)式を提出している⁷⁾。



$$d[\text{Si}]/d\theta = k_f \cdot P_{\text{SiO}} \cdot a_M \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで, (1)式の反応が, 羽口燃焼帯近傍の比較的狭い領域で行われるとみなし, (2)式を θ で積分すると(3)式が得られる。

$$[\text{Si}] = k_f \cdot P_{\text{SiO}} \cdot a_M \cdot \theta_R \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)式が銑鉄中 Si 濃度を推定するための基礎式である。以下, k_f , P_{SiO} , a_M および θ_R と高炉操業条件との関係式を求め, 総括的な Si 濃度推定式を導く。

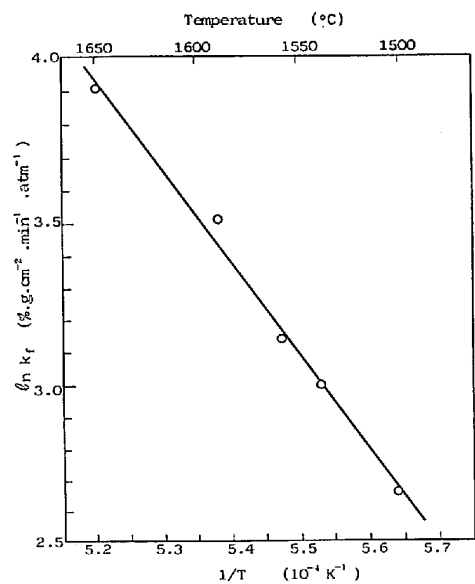
2.1.2 反応速度定数

Fig. 1 は, 反応速度定数 (k_f) と温度 (T) との関係についての樋谷らの実験値⁷⁾を Arrhenius プロットしたものである。これを最小自乗法で直線近似すると, k_f の推定式として(4)式が得られる。

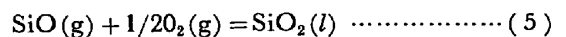
$$k_f = 2.116 \times 10^8 \exp(-29260/T) \quad \dots\dots\dots (4)$$

2.1.3 SiO ガスの分圧

高炉羽口燃焼帯近傍において SiO ガスが存在することを, 徳田らは熱力学的考察に基づいて指摘している³⁾。ここでは, SiO ガスの分圧 (P_{SiO}) を(5)式の反応における SiO の平衡分圧として求める。



○ : Experimental data of TSUCHIYA, et al⁷⁾.
— : Eq. (4)
Fig. 1. Arrhenius plots of apparent rate constant (k_f) for the reaction of Eq. (1).



(5)式の反応における GIBBS の自由エネルギー変化 ($\Delta G^\circ/\text{mol}$) および平衡定数 (K) は, それぞれ(6)式および(7)式で表される⁷⁾。

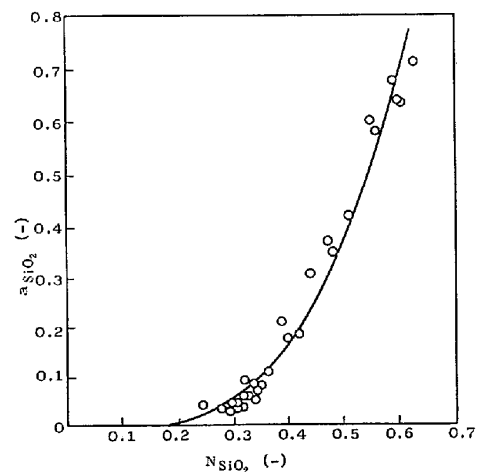
$$\Delta G^\circ = -785800 + 241.8T \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$K = a_{\text{SiO}_2} / (P_{\text{SiO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

(6)式および(7)式より, P_{SiO} は(8)式で表される。

$$P_{\text{SiO}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{P_{\text{O}_2}^{1/2} \exp(94514/T - 29.08)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 2 は, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系スラグの SiO₂



○ Experimental data of KAY, et al¹⁾.
— : Eq. (9)
Fig. 2. Relation between activity (a_{SiO_2}) and molar fraction (N_{SiO_2}) of SiO₂ in the slag of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system at 1500~1550 °C.

のモル分率 (N_{SiO_2}) と活量 (a_{SiO_2}) との関係を示したものであり、図中の○印は KAY らの実測値¹⁾ である。KAY らの実測値を用いて、最小自乗法で 3 次多項式近似すると、 a_{SiO_2} は (9) 式で近似できる。

$$a_{SiO_2} = 4.364 N_{SiO_2}^3 - 0.7552 N_{SiO_2}^2 \dots\dots\dots (9)$$

ここで、高炉スラグの主要な 4 成分の和は約 95% であるから、(10) 式を仮定すると (SiO_2) は (11) 式で表される。

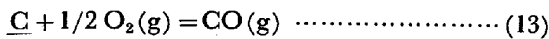
$$(CaO) + (SiO_2) + (MgO) + (Al_2O_3) = 95 \dots (10)$$

$$(SiO_2) = \{95 - (MgO) - (Al_2O_3)\} / (B + 1) \dots (11)$$

そして、 N_{SiO_2} はスラグの塩基度 B 、(MgO) および (Al_2O_3) の関数として (12) 式で表される。

$$N_{SiO_2} = \frac{95 - (MgO) - (Al_2O_3)}{(101.65B + 95) + (0.42B + 0.49) \cdot (MgO) - (0.481B + 0.411) \cdot (Al_2O_3)} \dots\dots\dots (12)$$

つぎに、 P_{O_2} を (13) 式の反応における O_2 の平衡分圧として求める。ここで、溶鉄中の C の活量 (a_c) を 1 とおくと、



(13) 式の反応の ΔG° / mol および平衡定数 (K) はそれぞれ (14) 式および (15) 式で表される³⁾。

$$\Delta G^\circ = -118000 - 84.35T \dots\dots\dots (14)$$

$$K = P_{CO,B} / (a_c \cdot P_{O_2}^{1/2}) \dots\dots\dots (15)$$

したがって、(14) 式および (15) 式より、 P_{O_2} は (16) 式で表される。

$$P_{O_2}^{1/2} = P_{CO,B} \cdot \exp(-14192/T - 10.15) \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 $P_{CO,B}$: ポッシュガスすなわち羽口燃焼帯における燃焼生成ガス中の CO の分圧 (atm) であり、ここで、ポッシュガス圧力が送風圧力 (P_b) と等しいとみなすと $P_{CO,B}$ は (17) 式で表される。

$$P_{CO,B} = 9.869 \times 10^{-6} x_{CO} \cdot P_b \dots\dots\dots (17)$$

ここで、 x_{CO} : 送風条件から定まるポッシュガス中の CO の容積比率 (-) である。

2.1.4 ガスと溶鉄の接触面積

ガスと溶鉄の接触面積 (a_M) は (18) 式で近似できる。

$$a_M = 10 a_{eff} / (\rho_p \cdot H_d) \dots\dots\dots (18)$$

ただし、 a_{eff} : 灌液充填塔における気・液有効接触面積 (m^2/m^3) であり、馬田らの式¹³⁾ を採用すると (19) 式で表される。 ρ_p : 溶鉄の密度 ($= 7000 \text{ kg} \cdot m^{-3}$)、 H_d : 灌液充填塔のホールドアップ量 (m^3/m^3) であり、大竹らの式¹⁴⁾ を採用すると (20) 式で表される。

$$a_{eff} = 0.34 D_p^{-1} \cdot \left(\frac{L^2}{\rho_p^2 \cdot g \cdot D_p} \right)^{-1/2} \cdot \left(\frac{D_p \cdot L^2}{\rho_p \cdot \sigma_p} \right)^{2/3} \dots\dots\dots (19)$$

$$H_d = 21.2 \left(\frac{D_p \cdot L}{\mu_p} \right)^{0.51} \left(\frac{\rho_p^2 \cdot g \cdot D_p^3}{\mu_p^2} \right)^{-0.44} \cdot (a_s \cdot D_p)^{-0.60} \dots\dots\dots (20)$$

ただし、 D_p : コークスの平均粒径 ($= 0.05 \text{ m}$)、 L : 溶鉄の生成質量速度 ($\text{kg} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) であり、炉床断面平均値を採用すると (21) 式で近似できる。

$$L = 53.05 \gamma \cdot V / D_H^2 \dots\dots\dots (21)$$

g : 重力加速度 ($= 1.27 \times 10^3 \text{ m} \cdot h^{-2}$)、 σ_p : 溶鉄の表面張力 ($= 2.20 \times 10^7 \text{ kg} \cdot h^{-2}$)、 μ_p : 溶鉄の粘度 ($\text{kg} \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$)、 a_s : 充填コークスの表面積 (m^2/m^3) であり、(22) 式で近似する。

$$a_s = 6(1 - \epsilon) / D_p \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 ϵ : 層空間率 (-) である。したがって、(19)、(20) および (22) 式を (18) 式へ代入して整理すると、 a_M は (23) 式で表される。

$$a_M = \frac{0.47 D_p^{0.977} \cdot \rho_p^{0.213} \cdot g^{0.94} \cdot (1 - \epsilon)^{0.60}}{\mu_p^{0.87} \cdot \sigma_p^{0.667} \cdot L^{0.177}} \dots (23)$$

2.1.5 ガスと溶鉄の接触時間

ガスと溶鉄の接触時間 (θ_R) は (24) 式で近似できる。

$$\theta_R = 60 H_c / v \dots\dots\dots (24)$$

ただし、 H_c : 溶鉄の滴下距離 (m) であり、後述 (30) 式で表される。 v : 溶鉄の滴下線速度 ($m \cdot h^{-1}$) であり、(25) 式で近似できる。

$$v = L / (\rho_p \cdot H_d) \dots\dots\dots (25)$$

したがって、(20) 式および (25) 式を (24) 式へ代入して整理すると、 θ_R は (26) 式で表される。

$$\theta_R = \frac{435 \rho_p^{0.12} \cdot \mu_p^{0.87} \cdot H_c}{L^{0.49} \cdot D_p^{0.81} \cdot g^{0.44} \cdot (1 - \epsilon)^{0.60}} \dots\dots\dots (26)$$

2.1.6 鉄鉄中 Si 濃度の総括推定式

(4)、(8)、(16)、(23) および (26) 式を (3) 式へ代入して整理すると、羽口燃焼帯近傍を滴下する鉄鉄中の Si 濃度 ($[Si]$) の総括推定式として、(27) 式が得られる。

$$[Si] = \frac{5.55 \times 10^{26} a_{SiO_2} \cdot H_c \cdot \exp(-109580/T)}{P_{CO,B} \cdot (\gamma \cdot V / D_H^2)^{2/3}} \dots\dots\dots (27)$$

(27) 式により $[Si]$ を推算するためには、羽口近傍を滴下する溶鉄の温度 (T) と H_c を高炉操業条件の関数として表す必要がある。そこで、出鉄口から排出後の溶鉄温度 (T_p) と T との関係式として (28) 式を仮定し、統計的に H_c を推定することにした。

$$T = T_p - T_{p,min} + 1873 \dots\dots\dots (28)$$

ただし、 $T_{p,min}$: 正常な高炉操業条件下における Si の下限濃度 ($[Si] = 0.10\%$) に対応する T_p °C であり、後述の平衡論的考察および操業実績を勘案して 1480°C

を採用した。ここで、 $T_{p,min}$ に対応する T を 1873 K と仮定した理由は、融着帯の内面いわゆる融着帯の根の下端と羽口間の距離をこの H_c で代表するためである。たとえば、レースウェイの高さを勘案して、 $[Si]=0.10\%$ に対応する H_c の下限値を 0.7 m と想定し、 $a_{SiO_2}=0.1$, $P_{CO,B}=1.225 \text{ atm}$, $\gamma=2t \cdot d^{-1} \cdot m^{-3}$, $V/D_2^2=22 \text{ m}$ とおく、(27)式から $T=1873 \text{ K}$ と推算される。ちなみに、実炉における真の H_c は、融着帯内面と炉床部に貯溜しているスラグ層上面ないしは出銑口間の距離であり、羽口～出銑口間の距離を考慮して $H_c=3\sim 7 \text{ m}$ とすると、同様の方法で、 $T=1828\sim 1803 \text{ K}$ と推算される。したがって、上記の試算から、羽口近傍を滴下する真の溶銑温度は、出銑口より排出後の溶銑温度の実測値 (T_p) より 75~50 K 高いと推察される。

2.1.7 溶銑の滴下距離の推定

(27)式を H_c について書き直すと、(29)式が得られる。

$$H_{c,t} = \frac{[Si] \cdot P_{CO,B} \cdot (\gamma \cdot V/D_2^2)^{2/3}}{5.55 \times 10^{26} a_{SiO_2} \cdot \exp(-109580/T)} \quad (29)$$

(29)式によつて、溶銑の滴下距離すなわち融着帯の根下端と羽口間の距離を、高炉操業データから理論的に推定することができる。そこで、(29)式に基づいて推定した $H_{c,t}$ を従属変数とし、 H_c に影響を及ぼすと考えられる各種の高炉操業要因を独立変数とする重回帰分析（ステップワイズ回帰分析）を行い、 H_c の統計的推定式として(30)式を得た。

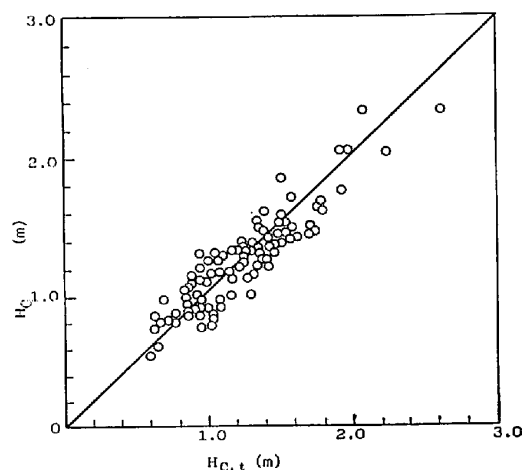
$$H_c = 0.4257\gamma + 0.01537(CR + 1.4\phi R) + 0.00185T_f - 0.0244T_p - 0.0234(MgO) + 25.92 \quad (30)$$

ただし、 CR : コークス比 (kg/t), ϕR : 重油比 (kg/t), T_f : 羽口燃焼帯の理論燃焼温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。なお、重回帰分析には、鋳物用銑製造高炉を含む 16 基の高炉の操業データ (月平均値: $N=96$) を用いた。Fig. 3 は、滴下距離の理論値 ($H_{c,t}$) と統計的推定値 (H_c) との関係を示したものであるが、両者の間には高度の相関が認められ、重相関係数として 0.878 が得られた。したがって、(30)式および(27)式により、任意の高炉操業条件下における $[Si]$ を推定することができる。

Table 1 は、内容積、出銑比および燃料比などの高炉操業条件が異なる 8 基の高炉の操業データ (月平均値) を示したものである。そして、(27)式に基づいて推定した $[Si]$ を Table 1 の下欄に示したが、 $[Si]$ の推定値と実測値は比較的良好に一致している。

2.2 炉床部におけるスラグ・溶銑間の Si 分配平衡に基づく銑鉄中 Si 濃度の推定

スラグと溶銑間の Si 分配に関する総括反応式として

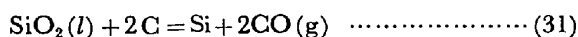


Data: a month's average based on operating indices of 16 blast furnaces ($N=96$).

Coefficient of multi-correlation: $R=0.877$

Fig. 3. Comparison of statistical dropping distances (H_c) estimated by Eq. (30) with theoretical ones ($H_{c,t}$) by Eq. (29).

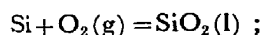
(31)式と考えると、 $\Delta G^{\circ} \text{ J/mol}$ および平衡定数 (K) はそれぞれ(32)式および(33)式で表される。



$$\Delta G^{\circ} = 597500 - 397.9T \quad (32)$$

$$K = \frac{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2} = \exp(47.87 - 71867/T) \quad (33)$$

ここで、 a_{Si} : Henry 基準の溶銑中の Si の活量 (-), a_{SiO_2} : Raoult 基準のスラグ中の SiO_2 の活量 (-) であり(9)式で表される。 a_{C} : Raoult 基準の溶銑中の C の活量 (-) であり、 $a_{\text{C}}=1$ とみなされる。ちなみに、(32)式は、(34)式¹⁵⁾および(14)式⁹⁾の基礎反応式から得られたものである。



$$\Delta G^{\circ} = -833450 + 229.2T \text{ J/mol} \quad (34)$$

ところで、 a_{Si} は(35)式で表され、銑鉄中の Si の活量係数 (f_{Si}) は(36)式で近似できる。

$$a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} \cdot [Si] \quad (35)$$

$$\log f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} \cdot [Si] + e_{\text{Si}}^{(\text{C})} \cdot [C] + e_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} \cdot [Mn] \quad (36)$$

ここで、 $e_{\text{Si}}^{(i)}$: 銑鉄中の Si に対する元素 i の相互作用助係数であり、(37)~(39)式を採用する。

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} = 3910/T - 1.77^{17)} \quad (37)$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{C})} = 0.24^{18)} \quad (38)$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} = 0.281^{12)} \quad (39)$$

さて、炉床部に貯溜しているスラグ層内を溶銑粒が滴下する過程、およびスラグと溶銑が炉床部内を出銑口に向かつて流動する過程で、スラグと溶銑との界面において(31)式の反応が平衡に達しているとみなすと、(35)~(39)式を(33)式へ代入して整理することにより、銑鉄中

Table 1. Operating data* of blast furnaces and estimated contents of Si and S in pig iron.

Blast furnace	Oita #2	Tobata #4	Kimitsu #3	Nagoya #1	Nagoya #3	Sakai #1	Muroran #4	Kamaishi #2
Inner volume (m ³)	5 070	4 250	4 063	3 890	3 240	2 800	2 290	1 730
Hearth diameter (m)	14.8	13.8	13.4	13.0	12.5	11.5	10.7	9.4
Production rate (t/(d·m ³))	2.224	2.032	2.060	1.975	2.214	1.570	2.123	1.579
Average production (t/d)	11 276	8 635	8 372	7 684	7 172	4 396	4 862	2 732
Coke rate (kg/t)	401	405	407	423	408	402	402	395
Oil rate (kg/t)	46	46	51	35	38	44	43	47
Fuel rate (kg/t)	447	451	458	458	446	446	445	442
Ore/Coke (—)	4.077	3.944	4.027	3.915	3.975	4.046	3.983	4.186
Sinter ratio (%)	84.0	85.7	86.1	80.0	81.2	79.1	85.1	80.3
Pellet ratio (%)	14.9	14.3	13.9	20.0	15.7	17.9	14.9	16.5
Total input sulphur (kg/t)	3.75	3.92	2.87	3.24	3.21	3.69	2.81	2.56
Blast volume (m ³ /min)	7 846	6 170	6 327	5 906	5 515	3 182	3 705	1 870
Oxygen enrichment (m ³ /min)	0	9	0	0	0	0	0	0
Blast temperature (°C)	1 336	1 256	1 306	1 237	1 215	1 276	1 202	1 258
Blast humidity (g/m ³)	1.8	7.7	3.8	18.0	6.0	7.4	6.6	6.5
Blast pressure (10 ⁵ P _a)	5.397	4.948	4.471	4.819	4.520	3.572	3.951	2.922
Top gas pressure (10 ⁵ P _a)	3.710	3.294	2.949	3.293	2.924	2.573	2.861	1.808
Top gas temperature (°C)	97	160	146	141	118	122	128	155
Top gas analysis CO ₂ (vol %)	22.3	21.7	21.8	21.6	22.2	22.7	21.7	23.7
CO (vol %)	21.7	21.2	21.2	20.9	20.9	19.9	19.7	20.0
H ₂ (vol %)	2.7	2.6	2.8	3.1	2.6	2.6	3.0	2.0
Slag rate (kg/t)	329	301	300	335	323	304	289	325
Slag basicity (CaO)/(SiO ₂) (—)	1.24	1.23	1.23	1.27	1.28	1.23	1.26	1.19
Slag analysis (SiO ₂) (%)	33.92	33.90	33.70	33.70	33.80	34.60	34.18	35.84
(MgO) (%)	7.66	6.57	7.10	6.26	6.91	7.29	5.59	6.70
(Al ₂ O ₃) (%)	13.16	14.01	14.00	13.90	13.30	13.47	13.85	13.07
(S) (%)	1.12	1.14	0.90	0.83	0.91	1.11	0.89	0.64
S distribution ratio (S)/[S] (—)	48.7	38.0	40.9	24.4	37.9	37.0	42.4	30.5
Pig iron temperature (°C)	1 532	1 531	1 542	1 502	1 511	1 504	1 531	1 482
Pig iron analysis [C] (%)	4.90	4.76	4.24	4.80	4.70	4.63	4.86	4.85
[Si] (%)	0.34	0.42	0.64	0.28	0.29	0.45	0.54	0.42
[Mn] (%)	0.42	0.57	0.52	0.55	0.52	0.50	0.52	0.41
[P] (%)	0.105	0.094	0.123	0.093	0.096	0.106	0.104	0.085
[S] (%)	0.023	0.030	0.022	0.034	0.024	0.030	0.021	0.021
Hanging (times/month)	3	0	0	3	0	0	0	0
Slip (times/month)	28	13	3	21	3	572	1	0
Estimated [Si] by Eq. (27) (%)	0.39	0.42	0.54	0.28	0.33	0.43	0.47	0.43
Estimated [Si] by Eq. (40) (%)	0.36	0.41	0.68	0.25	0.33	0.44	0.56	0.42
Estimated [S] by Eq. (70) (%)	0.024	0.030	0.020	0.031	0.026	0.031	0.022	0.021
Estimated (S)/[S] by Eq. (71) (—)	42.9	39.7	43.9	27.8	33.5	35.4	39.9	33.8

* Average values of a month

の Si 濃度 ([Si]) の総括推定式として(40)式が得られる。

$$\ln[\text{Si}] + P \cdot [\text{Si}] + R = 0 \quad (40)$$

ただし,

$$P = 9\,005/T - 4.076 \quad (41)$$

$$R = 0.5527[\text{C}] + 0.6471[\text{Mn}] + 71\,867/T + 2\ln P_{\text{CO}} - \ln a_{\text{SiO}_2} - 47.87 \quad (42)$$

ところで、荻野らは、(31)式の反応による CO 気泡の生成状況を X線を用いて観察し、スラグ・溶銑界面全域から小気泡が盛んに発生すると報告している⁴⁾。したがって、スラグ層以下の炉床部内で(31)式の反応が行われるとすれば、発生する CO の分圧 (P_{CO}) は、すくなく

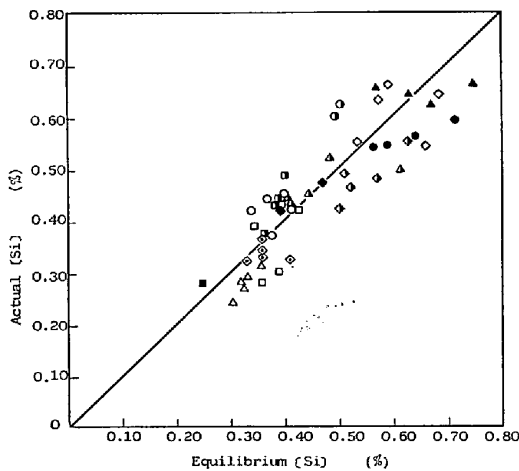
ともスラグ層上面にかかる炉内圧力以上になっているはずである。さて、最近はほとんど連続出銑に近い状態で操業される高炉が多くなっており、スラグ層厚もそれほど大きくないと想定される。そこで単純化のため、P_{CO} を炉内圧力で近似し、さらに炉内圧力が送風圧力 (P_b) と等しいとみなすと(43)式が得られる。

$$P_{\text{CO}} = 0.9869 \times 10^{-5} P_b \quad (43)$$

そして、炉床部内の溶銑温度 (T) が、出銑口から排出後の溶銑温度と等しいとみなすと(44)式が得られる。

$$T = T_p + 273 \quad (44)$$

したがって、(40)式を満足する [Si] を試行錯誤 (たとえば Newton-Raphson 法) によつて求めれば、任意の



Data : a month's average based on operating indices of 13 blast furnaces.

Fig. 4. Comparison of actual Si contents in pig iron with equilibrium ones estimated by Eq. (40).

高炉操業条件下における銑鉄中の Si 濃度 (平衡 [Si]) を推定できる。Table 1 に示した 8 基の高炉操業データを用いて、(40)式により推定した [Si] を Table 1 の下欄に示したが、[Si] の推定値は実測値とかなりよく一致している。また、Fig. 4 は、内容積、出銑比および燃料比などの高炉操業条件が異なる 13 基の製鋼用銑鉄製造高炉の操業データ (月平均値) を用いて、(40)式に基づいて推定した [Si] と実測 [Si] を比較したものであるが、両者は比較的良好に一致している。

したがって、炉床部におけるスラグ・溶銑間の界面で発生する CO の分圧が送風圧力 (炉内圧力) と等しいとみなすと、[Si] の実測値はほぼ平衡濃度に近いと推察される。

2.3 銑鉄中 Si 濃度の推定に関する両推定法の比較

(27)式および(30)式の速度論的・統計的 [Si] 推定式と、(40)式の平衡論的 [Si] 推定式を、[Si] 推定精度の観点から比較すると、Fig. 3, Fig. 4 および Table 3 の結果より判断する限り、両推定法間に差は認められない。

つぎに、本論文の目的の一つである [Si] に及ぼす高炉操業要因の影響を定量的に評価するためには、[Si] 推定式に含まれる各要因 (変数) に基準値を代入し、個々の要因を単独に変化させたときの [Si] の変化量を計算する必要がある。この観点から両推定法を比較すると、平衡論的考察より導いた(40)~(44)式に含まれる変数はすべて実測可能であり、[Si] に及ぼす各要因の影響を任意の操業条件下で定量的に推算できるのに対し、速度論的考察より導いた(27)式中には、羽口近傍を滴下する溶銑の温度 (T) と滴下距離 (H_c) という、現段階

では実測不能な変数が含まれている。したがって、[Si] に及ぼす要因の影響を推算するために、本論文では以下、平衡論的考察に基づいて得た(40)式により検討を進める。

しかしながら、速度論的考察より得た(27)式と、平衡論的考察より得た(40)式の、両推定式の実炉への適用性あるいは学術的な差異を今後明確にする必要があり、そのためには、前記の T や H_c を的確に検出する技術を早期に確立する必要がある。

3. 銑鉄中 Si 濃度に及ぼす高炉操業要因の影響

2.3 節で述べた理由によつて、[Si] に及ぼす高炉操業要因の影響を平衡論的考察より導いた(40)~(44)式に基づいて定量化する。[Si] に及ぼす要因として、送風圧力、溶銑温度、スラグ・銑鉄の組成が抽出されたが、[Si] に及ぼすこれらの要因 (Z) の影響を定量化するための推定式は、(40)式を Z について偏微分することにより、(45)式のように表される。

$$\frac{\partial [Si]}{\partial Z} = \frac{-[Si] \cdot \{ [Si] \cdot (\partial P / \partial Z) + (\partial R / \partial Z) \}}{P \cdot [Si] + 1} \dots\dots\dots (45)$$

ただし、Z : 高炉操業要因 (P_b, T_p, B, (MgO), (Al₂O₃), [C] および [Mn]) である。したがって、(40)~(45)式および(9), (12)式から、[Si] に及ぼす各高炉操業要因の影響を定量化するための推定式は、(46)~(52)式で表される。

$$\partial [Si] / \partial P_b = -2 [Si] / \{ P_b \cdot (P \cdot [Si] + 1) \} \dots\dots (46)$$

$$\partial [Si] / \partial T_p = [Si] \cdot (9005 [Si] + 71867) / \{ (P \cdot [Si] + 1) \cdot (T_p + 273)^2 \} \dots\dots\dots (47)$$

$$\partial [Si] / \partial B = -\zeta \cdot \omega \cdot [Si] \cdot \{ 0.42 (MgO) - 0.481 (Al_2O_3) + 101.65 \} / \lambda \dots\dots\dots (48)$$

$$\partial [Si] / \partial (MgO) = \zeta \cdot [Si] \cdot (B + 1) \cdot \{ 0.901 (Al_2O_3) - 141.55 \} / \lambda \dots\dots\dots (49)$$

$$\partial [Si] / \partial (Al_2O_3) = -\zeta \cdot [Si] \cdot (B + 1) \cdot \{ 0.901 (MgO) + 55.96 \} / \lambda \dots\dots\dots (50)$$

$$\partial [Si] / \partial [C] = -0.5527 [Si] / (P \cdot [Si] + 1) \dots (51)$$

$$\partial [Si] / \partial [Mn] = -0.6471 [Si] / (P \cdot [Si] + 1) \dots (52)$$

ただし、 $P = 9005 / (T_p + 273) - 4.076 \dots\dots\dots (41)$

$$\zeta = \partial a_{SiO_2} / \partial N_{SiO_2} = 13.09 N_{SiO_2}^2 - 1.51 N_{SiO_2} \dots (53)$$

$$\lambda = \phi^2 \cdot a_{SiO_2} \cdot (P \cdot [Si] + 1) \dots\dots\dots (54)$$

$$\phi = 101.65 B + (0.42 B + 0.49) \cdot (MgO) - (0.481 B + 0.411) \cdot (Al_2O_3) + 95 \dots\dots\dots (55)$$

$$\omega = 95 - (MgO) - (Al_2O_3) \dots\dots\dots (56)$$

Table 2. Estimated results of Si content in pig iron and the effects of operating factors on it under standard operating conditions of a blast furnace.

Number of case	I	II	III	IV	V
Standard operating conditions :					
Blast pressure P_b ($10^5 P_a$)	5.916	4.936	3.955	2.974	1.994
Pig iron temperature T_p ($^{\circ}C$)	1480	1495	1510	1525	1540
Slag basicity $B(=CaO/SiO_2)$ (-)	1.30	1.25	1.20	1.15	1.10
MgO content in slag (MgO) (%)	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0
Al_2O_3 content in slag (Al_2O_3) (%)	16.0	15.0	14.0	13.0	12.0
C content in pig iron [C] (%)	4.8	4.7	4.6	4.5	4.4
Mn content in pig iron [Mn] (%)	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
Estimated values :					
Si content in pig iron [Si]* (%)	0.086	0.202	0.472	0.998	1.924
Effects of operating factors on [Si]** :					
$\partial[Si]/\partial P_b$ (%/ $(10^5 P_a)P_b$)	-0.027	-0.068	-0.163	-0.348	-0.711
$\partial[Si]/\partial T_p$ (%/ $(10K)T_p$)	0.019	0.039	0.077	0.129	0.192
$\partial[Si]/\partial B$ (%/ $(0.1)B$)	-0.014	-0.031	-0.059	-0.095	-0.131
$\partial[Si]/\partial(MgO)$ (%/ $\%(MgO)$)	-0.006	-0.012	-0.023	-0.035	-0.062
$\partial[Si]/\partial(Al_2O_3)$ (%/ $\%(Al_2O_3)$)	-0.003	-0.006	-0.011	-0.016	-0.021
$\partial[Si]/\partial[C]$ (%/ $\%(C)$)	-0.044	-0.093	-0.179	-0.286	-0.392
$\partial[Si]/\partial[Mn]$ (%/ $\%(Mn)$)	-0.051	-0.108	-0.209	-0.335	-0.459

* Estimated by Eq. (40) ** Estimated by Eqs. (46)~(52)

さて、(46)~(52)式に基づいて、[Si] に及ぼす各要因の影響を推算するために、各要因の基準条件をそれぞれ5水準選定し、Table 2に示すように、全体として5ケースの基準高炉操業条件を設定した。ちなみに、ケースNo. が大きいほど [Si] が増大するように各要因の基準条件を選定してある。したがって、ケース I は、現在の高炉プロセスにおいて [Si] の下限値が得られる操業条件を想定したものである。Table 2 の中段に、(40)式に基づいて推定した [Si] を示したが、[Si] の下限値は約 0.10% と推察される。つぎに、(46)~(52)式に基づいて推定した [Si] に及ぼす各要因の影響を Table 2 の下段に示したが、各要因および [Si] の水準によつて、[Si] に及ぼす各要因の影響がかなり異なっている。

4. 銑鉄中 S 濃度の推定

銑鉄中の Si 濃度について 2.3 節で述べたように、現段階では、高炉内下部の物理現象が不明のため、仮に速度論的考察を行つても S 濃度に及ぼす高炉操業要因の影響を十分に解明することはできないと想定されたため、S 濃度の推定に関しては、平衡論的観点のみから考察した。

4.1 炉床部におけるスラグ・溶銑間の S の平衡分配比

基礎反応式として (57) 式の推奨値¹⁰⁾を用いると、平衡定数 (K) は (58) 式で表される。

$$1/2 S_2(g) = \underline{S} ; \Delta G^{\circ} = -143550 + 28.41T \text{ J/mol} \quad \dots\dots\dots (57)$$

$$K = \frac{a_S}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{[S]}{(S)} \cdot \frac{f_S \cdot C_S}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (58)$$

ただし、 f_S : Henry 基準の銑鉄中の S の活量係数 (-) であり、(59)式で近似できる。

$$\log f_S = e_S^{(O)} \cdot [C] + e_S^{(Si)} \cdot [Si] + e_S^{(Mn)} \cdot [Mn] \quad \dots (59)$$

ここで、 $e_S^{(i)}$ (i : C, Si, Mn) : 銑鉄中の S に対する C, Si および Mn の相互作用助係数であり、BANYA らの報告値⁹⁾を用いると (60)式が得られる。

$$\log f_S = 0.114[C] + 0.063[Si] - 0.026[Mn] \quad \dots (60)$$

C_S : (61)式で定義される Sulphide Capacity であり⁸⁾、スラグの S 吸収能を表す指数である。

$$C_S = (S) \cdot \sqrt{P_{O_2}/P_{S_2}} \quad \dots\dots\dots (61)$$

なお、 C_S は後述(69)式に示すように、スラグ組成と温度の関数として表される。また、(13)式および(14)式から P_{O_2} は (62)式で表される。

$$P_{O_2}^{1/2} = P_{CO} \cdot \exp(-14192/T - 10.15) \quad \dots\dots\dots (62)$$

したがって、(57)、(58)、(60) および (62) 式の関係から、スラグ・溶銑間の S の平衡分配比 (L_S) は (63) 式で表される。

$$L_S = (S) / [S] = \exp(0.263[C] + 0.145[Si] - 0.06[Mn] + 2.303 \log C_S - 3.076/T + 13.56) / P_{CO} \quad \dots\dots\dots (63)$$

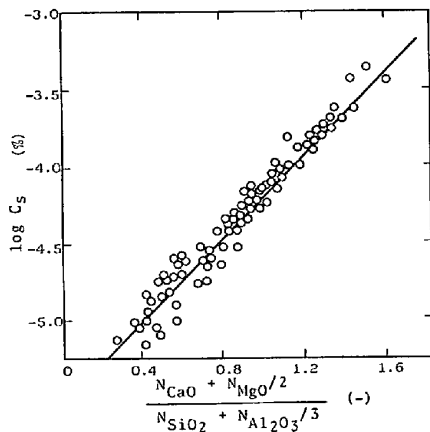
4.2 Sulphide Capacity

Sulphide Capacity (C_S) とスラグ組成の関係を Fig. 5 に示す。図中の○印は、VENKATRADI らが 1500 $^{\circ}C$ において求めた実験値である¹⁶⁾。Fig. 5 のデータを最小自乗法で直線近似すると (64) 式が得られる。

$$\log C_S = 1.39R_S - 5.57 \quad \dots\dots\dots (64)$$

ただし、

$$R_S = (N_{CaO} + N_{MgO}/2) / (N_{SiO_2} + N_{Al_2O_3}/3) \quad \dots (65)$$



○ : Experimental data of VENKATRAI, et al¹⁶⁾.
 — : Eq. (64)

Fig. 5. Relation between sulphide capacity (C_s) and compound basicity of slag at 1500°C.

ここで、 N_j :スラグ中の成分 j のモル分率 (-) である。(65)式をスラグ成分の wt% で表示すると(66)式が得られる。

$$R_s = \frac{1.79(\text{CaO}) + 1.24(\text{MgO})}{1.66(\text{SiO}_2) + 0.33(\text{Al}_2\text{O}_3)} \dots\dots\dots (66)$$

ところで、1550°C における C_s は 1500°C における C_s の約 1.3 倍であると推定されている¹⁶⁾。そこで、(67)式を仮定して、定数 C_1 および C_2 を求めると、(68)式が得られる。

$$\log C_s = 1.39R_s - C_1/T - C_2 \dots\dots\dots (67)$$

$$C_1 = 7363, \quad C_2 = 1.417 \dots\dots\dots (68)$$

したがって、(66)~(68)式より、 C_s は(69)式で表される。

$$\log C_s = \frac{1.50B + 1.04(\text{MgO})/(\text{SiO}_2)}{1 + 0.197(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)} - \frac{7363}{T} - 1.417 \dots\dots\dots (69)$$

4.3 銑鉄中 S 濃度の総括推定式

高炉内における S の物質収支を行うと、銑鉄中 S 濃度 ([S]) の推定式として(70)式が得られる。

$$[S] = 100\beta_s \cdot [T \cdot S] / (L_s \cdot SR + 1000) \dots\dots\dots (70)$$

ただし、 L_s は、(63)式および(69)式より(71)式で表される。

$$L_s = \frac{(S)}{[S]} = \exp \left[0.263[C] + 0.145[Si] - 0.060[Mn] + \left\{ \frac{3.45B + 2.39(\text{MgO})/(\text{SiO}_2)}{1 + 0.197(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)} \right\} - \frac{20033}{T} + 10.30 \right] / P_{CO} \dots\dots\dots (71)$$

また、 β_s : 銑鉄およびスラグの S 吸収率 (-) であ

り、高炉の S の物質収支から(72)式で定義される。

$$\beta_s = \{SR \cdot (S) / 100 + 10[S]\} / [T \cdot S] \dots\dots\dots (72)$$

16 基の高炉の操業データを用いて、(72)式に基づいて β_s を試算した結果、 $\beta_s = 0.99$ が得られた。

さて、炉床部におけるスラグと溶銑との間の S の分配反応を解析するためには、炉床部へ滴下する溶銑とスラグの温度 (T) を的確に推定することが重要と考えられる。ところで、SiO ガスから溶銑への Si 移行に関する速度論的考察により、羽口近傍を滴下する溶銑の温度は、出銑口から排出後の溶銑温度の実測値 (T_p) より 75~50 K 高いことが推定された。そこで、両者のほぼ中間値を T とみなすと(73)式が得られる。

$$T = T_p + \epsilon_p + 273 \dots\dots\dots (73)$$

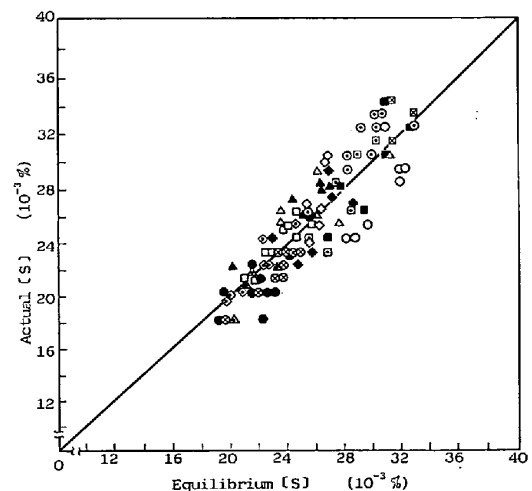
ただし、 ϵ_p : 補正定数であり、 $\epsilon_p = 25 (V < 4000 \text{ m}^3)$, $\epsilon_p = 75 (V \geq 4000 \text{ m}^3)$ と仮定した。

Table 1 の下欄に、8 基の高炉操業データ (月平均値) を用いて、(70)式により推定した [S] を示したが、[S] の推定値と実測値はかなりよく一致している。また、Fig. 6 は、内容積、出銑比および燃料比などの高炉操業条件が異なる 13 基の高炉の操業データ (月平均値) を用いて、(70)式に基づいて推定した [S] と実測 [S] を比較したものであるが、両者は比較的よく一致している。

したがって、Fig. 6 および Table 1 の結果より、銑鉄中の S の濃度 (実測値) は、Si の場合と同様に、ほぼ平衡濃度に近いと推察される。

5. 銑鉄中 S 濃度に及ぼす高炉操業要因の影響

炉床部におけるスラグと溶銑間の S の分配反応に関す



Data : a month's average based on operating indices of 13 blast furnaces.

Fig. 6. Comparison of actual S contents in pig iron with equilibrium ones estimated by Eq. (70).

Table 3. Estimated results of S content in pig iron and the effects of operating factors on it under standard operating conditions of a blast furnace.

Number of case	VI	VII	VIII	IX	X
Standard operating conditions :					
Blast pressure P_b ($10^5 P_a$)	4.936	4.445	3.955	3.465	2.974
Total input sulphur [T.S] (kg/t)	4.00	3.75	3.50	3.25	3.00
Slag rate SR (kg/t)	280	295	310	3.25	340
Slag basicity B ($=CaO/SiO_2$) (-)	1.20	1.225	1.25	1.275	1.30
MgO content in slag (MgO) (%)	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
Al_2O_3 content in slag (Al_2O_3) (%)	16.0	15.0	14.0	13.0	12.0
Pig iron temperature T_p ($^{\circ}C$)	1490	1500	1510	1520	1530
C content in pig iron [C] (%)	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9
Si content in pig iron [Si] (%)	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
Mn content in pig iron [Mn] (%)	0.60	0.55	0.50	0.45	0.40
Estimated values :					
S content in pig iron [S]* ($10^{-3}\%$)	75	49	31	19	11
S distribution ratio (S)/[S]** (-)	15	22	33	49	76
Effects of operating factors on [S]*** :					
$\partial[S]/\partial P_b$ ($10^{-3}\%/(10^5 P_a)P_b$)	12.3	9.6	7.1	5.1	3.6
$\partial[S]/\partial [T.S]$ ($10^{-3}\%/(kg/t)[T.S]$)	18.8	13.1	8.8	5.8	3.7
$\partial[S]/\partial SR$ ($10^{-3}\%/(kg/t)SR$)	-0.22	-0.14	-0.09	-0.05	-0.03
$\partial[S]/\partial B$ ($10^{-3}\%/(0.1)B$)	-19.0	-13.5	-9.0	-5.7	-3.4
$\partial[S]/\partial (MgO)$ ($10^{-3}\%/\% (MgO)$)	-3.9	-2.8	-1.9	-1.2	-0.7
$\partial[S]/\partial (Al_2O_3)$ ($10^{-3}\%/\% (Al_2O_3)$)	1.3	1.0	0.7	0.5	0.3
$\partial[S]/\partial T_p$ ($10^{-3}\%/(10K)T_p$)	-4.0	-2.7	-1.8	-1.1	-0.7
$\partial[S]/\partial [C]$ ($10^{-3}\%/\% [C]$)	-16.0	-11.2	-7.4	-4.6	-2.8
$\partial[S]/\partial [Si]$ ($10^{-3}\%/\% [Si]$)	-8.8	-6.2	-4.1	-2.6	-1.5

* Estimated by Eq. (70) ** Estimated by Eq. (71) *** Estimated by Eqs. (74)~(82)

る平衡論的考察から、[S] に及ぼす主要な高炉操業要因は、送風圧力、装入全S量、スラグ比、スラグ組成、溶銑温度および銑鉄組成であることが理論的に抽出された。

さて、[S] に及ぼす各高炉操業要因の影響を定量化するための推定式は、(70)、(71)および(73)式を各要因で偏微分することにより(74)~(82)式で表される。

$$\partial[S]/\partial P_b = 0.9869 \times 10^{-5} \delta \cdot SR \cdot [S] / (\eta \cdot P_{CO}^2) \quad (74)$$

$$\partial[S]/\partial [T.S] = 100 \beta_S / \eta ; (\beta_S = 0.99) \quad (75)$$

$$\partial[S]/\partial SR = -L_S \cdot [S] / \eta \quad (76)$$

$$\partial[S]/\partial B = 3.45 \xi / \alpha \quad (77)$$

$$\partial[S]/\partial (MgO) = 2.39 \xi / \{\alpha \cdot (SiO_2)\} \quad (78)$$

$$\partial[S]/\partial (Al_2O_3) = -0.197 \beta \cdot \xi / \{\alpha^2 \cdot (SiO_2)\} \quad (79)$$

$$\partial[S]/\partial T_p = 20033 \xi / T^2 \quad (80)$$

$$\partial[S]/\partial [C] = 0.263 \xi \quad (81)$$

$$\partial[S]/\partial [Si] = 0.145 \xi \quad (82)$$

ただし、

$$\alpha = 0.197 (Al_2O_3) / (SiO_2) + 1 \quad (83)$$

$$\beta = 3.45B + 2.39 (MgO) / (SiO_2) \quad (84)$$

$$\delta = \exp(\beta / \alpha + 0.263 [C] + 0.145 [Si] - 0.060 [Mn] - 20033 / T + 10.30) \quad (85)$$

$$\eta = L_S \cdot SR + 1000 \quad (86)$$

$$\xi = -L_S \cdot SR \cdot [S] / \eta \quad (87)$$

(74)~(87)式に基づいて、[S] に及ぼす高炉操業要因の

影響を推算するために、各要因の基準条件をそれぞれ5水準選定し、Table 3に示すように、全体として5ケースの基準高炉操業条件を設定した。ちなみに、ケースNo. が大きいほど、[S] が減少するように各要因の基準条件を選定してある。したがって、ケースXは、現在の高炉プロセスにおいて[S] の下限値が得られる操業条件を想定したものである。Table 3 の中段に、(70)式および(71)式に基づいて推定した[S] と (S)/[S] の値を示したが、[S] の下限値は約0.010%と推察される。つぎに、(74)~(87)式に基づいて[S] に及ぼす高炉操業要因の影響を試算した結果をTable 3 の下段に示したが、各要因と[S] の水準によつて、[S] に及ぼす各要因の影響がかなり異なっている。

6. 結 論

銑鉄中へのSiおよびSの移行反応を速度論的・平衡論的に考察し下記の結果を得た。

(1) 羽口近傍におけるSiOガスから溶銑へのSi移行反応を速度論的・統計的に考察し、銑鉄中Si濃度の推定式を導いた。そして、高炉の実操業データを用いてシミュレーションを行い、比較的精度よく[Si]を推定できることを確かめた。

(2) 上記の[Si]推定式から、融着帯の根下端と羽口間の距離の推定式を導いた。そして、これより、羽口

近傍を滴下する溶銑の温度は、出銑口より排出後の溶銑温度の実測値より 50~75 K 高いことが推察された。

(3) 高炉炉床部におけるスラグ・溶銑間の Si と S の各分配反応を平衡論的に考察し、銑鉄中の Si および S の濃度の総括推定式を導いた。そして、内容積、出銑比および燃料比などの操業条件が異なる 13 基の高炉の実操業データを用いてシミュレーションを行い、[Si] および [S] の各推定値と実測値が比較的良好に一致することを確かめた。

(4) 現在の高炉プロセスにより製造される銑鉄中の Si と S の下限濃度は、それぞれ約 0.10% および 0.010% と推定された。

(5) 炉床部のスラグ・溶銑層間の界面で発生する CO の分圧が、送風圧力とほぼ等しいとみなすことによつて、[Si] および [S] の実測値がほぼ平衡値に近いことを見出した。

(6) [Si] に及ぼす主要な高炉操業要因は、送風圧力、溶銑温度、スラグ組成 (塩基度, (MgO), (Al₂O₃)) および銑鉄組成 ([C], [Mn]) であることが平衡論的考察より判明した。そして、[Si] に及ぼすこれらの要因の影響を任意の高炉操業条件下で定量化できる推定式を導いた。なお、上記要因の他に、融着帯の根下端の位置および出銑比が [Si] に影響を及ぼす可能性のあることを、速度論的考察から推論した。

(7) [S] に及ぼす主要な高炉操業要因は、送風圧力、装入全 S 量、溶銑温度、スラグ比、スラグ組成および銑鉄組成 ([C], [Si]) であり、[S] に及ぼすこれらの要因の影響を任意の高炉操業条件下で定量化できる推定式を導いた。

記 号

- (Al₂O₃) : スラグ中の Al₂O₃ 濃度 (%)
 a_M : ガスと溶銑の接触面積 (cm²·g⁻¹) ; (23) 式
 a_{SiO_2} : スラグ中の SiO₂ の活量 (-) ; (9) 式
 B : スラグ塩基度 (= (CaO)/(SiO₂)) (-)
[C] : 銑鉄中の C 濃度 (%)
(CaO) : スラグ中の CaO 濃度 (%)
 C_S : Sulphide Capacity (%) ; (69) 式
 D_H : 炉床径 (m)
 H_c : 溶銑の滴下距離 (統計的推定値) (m) ; (30) 式
 $H_{c,t}$: 溶銑の滴下距離 (理論値) (m) ; (29) 式
 k_f : みかけの反応速度定数 (%·g·cm⁻²·min⁻¹·atm⁻¹) ; (4) 式
 L : 溶銑の生成質量速度 (kg·m⁻²·h⁻¹) ; (21) 式
 L_S : スラグと溶銑間の S の平衡分配比 (-) ; (71) 式
(MgO) : スラグ中の MgO 濃度 (%)
[Mn] : 銑鉄中の Mn 濃度 (%)
 N_{SiO_2} : スラグ中の SiO₂ のモル分率 (-) ; (12) 式
 P_b : 送風圧力 (P_a)

P_{CO} : スラグと溶銑の界面における CO の分圧 (atm) ; (43) 式

$P_{CO,B}$: ボッシュガス中の CO の分圧 (atm) ; (17) 式

P_{SiO} : SiO ガスの分圧 (atm) ; (8) 式

[S] : 銑鉄中の S 濃度 (%)

[Si] : 銑鉄中の Si 濃度 (%)

(SiO₂) : スラグ中の SiO₂ 濃度 (%) ; (11) 式

SR : スラグ比 (kg·t⁻¹)

T : 溶銑およびスラグの温度 (K)

T_p : 溶銑温度 (実測値) (°C)

[T.S] : 装入全 S 量 (kg·t⁻¹)

V : 高炉の内容積 (m³)

β_S : 銑鉄およびスラグの S 吸収率 (-) ; (72) 式

γ : 出銑比 (t·d⁻¹·m⁻³)

θ : 時間 (min)

θ_R : ガスと溶銑の接触時間 (min) ; (26) 式

文 献

- 1) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: JISI, 201 (1963), p. 67
- 2) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 3) 徳田昌則, 樋谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 219
- 4) 荻野和巳, 西脇 醇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1985
- 5) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 559
- 6) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956), p. 1550
- 7) 樋谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1927
- 8) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., Ser. A, (1954), p. 40
- 9) S. BANYA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 133
- 10) 松下幸雄, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1535
- 11) 佐々木健二, 安藤博文, 佐藤範彦, 樋谷暢男, 梅垣邦一, 篠崎義信: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1611
- 12) K. GUDDAS, T. KOOTS, B. GERSTENBERG, K. H. PETERS, and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 751
- 13) 馬田次郎, 篠原 久, 椿原 元: 化学工学, 27 (1963), p. 978
- 14) 大竹伝雄, 岡田和夫: 化学工学, 17 (1953), p. 176
- 15) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1975), p. 166 [日刊工業新聞社]
- 16) A. S. VENKATRAI and H. B. BELL: JISI, 207 (1969), p. 1110
- 17) 日本学術振興会第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), p. 39 [日刊工業新聞社]
- 18) 日本金属学会: 金属データブック (1974), p. 94 [丸善]