

論 文

高炉内でのアルカリ，亜鉛の挙動と操業への影響

田口 整司*・小坂橋寿光*・樋谷 暢男*²・高橋 洋光*³

Behavior of Alkalis and Zinc in Blast Furnace and Their Influences on the Furnace Operation

Seiji TAGUCHI, Toshimitsu KOTABASHI, Nobuo TSUCHIYA, and Hiromitsu TAKAHASHI

Synopsis :

At Chiba No. 1 blast furnace, fine materials condensed from the gas phase were sampled by the use of a vertical probe inserted into the furnace from the top. After the sampling the materials were examined by chemical analysis and X-ray diffraction. On the basis of the examination the in-furnace circulations of zinc, alkalis and their compounds were discussed through thermodynamic calculation. The results of the dissection survey of blown-out furnace could be well explained by the calculation result based on the measurement.

An important role of the circulating materials, especially zinc and its compounds, in the formation of scaffold and inactive zone near the wall also was pointed out.

1. 結 言

アルカリ，亜鉛は高炉装入物中での含有量は多くないが，炉内で付着物の生成や炉壁れんがの損傷を促す元素として，古くから炉内での蓄積濃化が問題視されてきた¹⁾²⁾。さらに，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溶融過程に及ぼすアルカリ，硫黄の影響などについて数多くの報告がある。最近では，高炉プロセスの総括的な指標である燃料比，ガス利用率および炉内ガス圧力損失とアルカリ，亜鉛の循環量との関係を検討した例も報告されている³⁾⁴⁾。また炉内ガス中のアルカリ，亜鉛の濃度についても具体的な数値の報告がある⁵⁾。

本報では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，亜鉛の存在形態を把握し，ガス相から見たアルカリ，亜鉛の高炉内循環挙動の検討を中心に，高炉操業との関連についても若干の考察を行った。

2. 測 定 方 法

測定は吹き卸し直前の千葉製鉄所第1高炉（内容積 966 m³）において昭和 52 年 1 月に 3 週間の間隔をあげて 2 回行つた。それぞれの実験日の一日平均操業諸元を Table 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た。

炉内ガスのサンプリングは炉中心から半径方向 2.7 m の位置でゾンデを鉛直下方に降しながら行つた。ゾンデは全長 25 m，内径 30 mmφ の鋼管製で先端部にガス導入のため 5 mmφ の孔を多数設けてあり，通常の測定範囲はシャフト上端より 15 m のボッシュ上端部付近までである。導入ガス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。ガス中のダストは孔径 0.3 μ のメンブレンフィルターにおよそ 100 l のガスを導入して採取し，炉内温度，圧力，CO，CO₂，H₂，N₂ 濃度などはこれまでの垂直ゾンデ実験⁵⁾⁶⁾と同様の方法で測定した。採取した試料は吸湿性が強いのでフィルターごと五酸化リン入りのデシケーターに保管し，採取後直ちに 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

実験 I で得られた炉内温度とガス組成の分布を Fig. 1 に示す。炉内圧力は実験 I では測定に失敗したため，炉頂圧，送風圧ともほぼ同一の実験 II で得られた曲線で代表させたが，炉頂からボッシュ部上部端まではほぼ直線的に増加している。実験 II では高炉熱操業を指向した結果 1000°C からの炉内温度立ち上がりカーブの位置が約 1 m 上昇した。実験 I および II ともに炉内の分布はこれまでの垂直ゾンデ実験と比べとくに異なる点は認めら

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 3 月 16 日受付 (Received Mar. 16, 1982)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (現:川崎製鉄(株)本社) (Chiba Works, Now Head Office, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Results of the blast furnace operations.

Condition and result	Experiment No.	
	I	II
Iron production, t/day	1290	1320
Blast volume, Nm ³ /min	1390	1430
Oxygen enrichment, %	0.87	0.91
Oil injection rate, l/h	2400	1700
Ore/coke —	3.15	2.93
Hot metal temperature, °C	1490	1500
Top gas temperature, °C	204	233

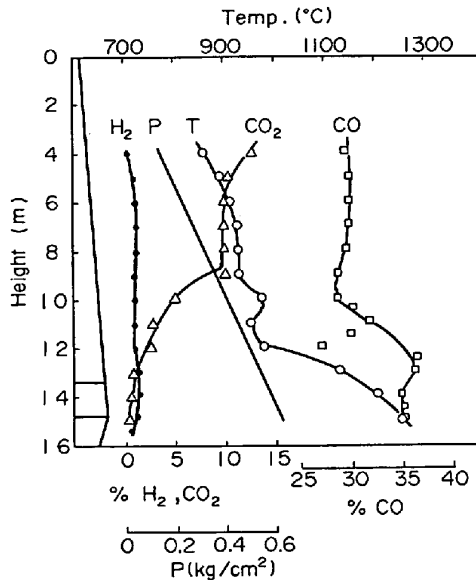


Fig. 1. Vertical distribution of gas composition, pressure and temperature (Experiment 1).

れなかつた。

採取試料の化学分析値を Table 2 に示す。実験 I では II に比べて亜鉛濃度が高く、全般にダスト濃度も高いが、両実験ともに Na, K および CN の濃度は炉下部に向かって増加するのに対し、Zn および Cl の濃度は減少している。実験 I の No. 8 の試料は実験終了後ガ

スサンプリング管系に詰まつ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。また試料 No. 15 はサンプリング管系にダストが詰まつたことによりガスが流れなくなつたため、ゾンデ頭頂部で直接孔径の大きなフィルターで採取したもので、ガス中濃度は不明である。ここで得られたガス中ダスト濃度について、板谷ら⁵⁾の報告にある製鋼用銑吹製時の測定値と比較すると実験 I の場合とほぼ等しい値である。ただし、試料 No. 7 のダスト濃度はサンプリング管系の目詰まりによつて低下している。No. 8 と 15 の試料については表中に示すように主要 5 元素の化学分析も行つたが、ガス中濃度も少なくない量であることがわかる。なお分析方法は Na, K, Zn, Fe, Ca, Al, Mg については原子吸光法, S は燃焼容量法, Cl は容量法, Si は重量法, CN は JIS 法によつた。

各試料について X 線回折の結果 3 強線が確認できるもののみをピーク高さの高いもの順に Table 3 に示した。この結果は定性的に化学分析値とよく対応している。ただし K と Na に関する炭酸塩の水和物である 2K₂CO₃·3H₂O や NaKCO₃·6H₂O は高温域で採取されたことを考慮すると、炉内で金属 K と金属 Na であつたものが採取後変化したものと考えられる。表から 1100°C 以下の温度域からくるダストはカリウムでは塩化物、亜鉛は金属亜鉛として同定され、それ以上の温度域からのダストはカリウム、亜鉛ともに主として金属およびシアン化物となつていことがわかる。

採取試料は肉眼観察では灰白色のきわめて微粒の粉状を呈している。走査 X 線マイクロアナリシスによる各元素の存在分布像によれば、各元素は均一に分散しており、数ミクロンの大きさをもつ粒子は見られない。すな

Table 2. Chemical composition of collected samples.

Expt. No.	Sample No.	Distance from throat (m)	Conc. in gas (g/Nm ³)	Chemical composition (%)					
				Na	K	Zn	CN	Cl	S
I	1	4.0 (860°C)	0.5						
	2	7.0 (930°C)	1.09	0.47	6.5	70	0.4	3.2	
	3	10.0 (975°C)	1.46	0.40	3.9	80	0.4	1.9	
	4	11.0 (950°C)	1.44	1.04	6.0	58	0.5	1.3	
	5	12.5 (1030°C)	3.58	0.40	22.0	47	2.6	1.3	
	6	13.5 (1170°C)	3.05	1.50	37.2	12	12.0	0.1	
	7	15.0 (1240°C)	1.05	2.30	39.5	9	15.1	0.9	
	8	(*)	—	0.50	24.1	25	6.0	1.3	1.7
			(Fe)	(Si)	(Al)	(Ca)	(Mg)		
			1.3	6.4	1.58	2.29	1.32		
II	9	7.0 (983°C)	0.36	1.10	32.6	17	0.03	2.2	
	10	10.0 (920°C)	0.33	0.60	28.5	19	0.03	0.9	
	11	11.0 (984°C)	0.20	0.50	32.4	14	3.2	0.3	
	12	12.0 (1104°C)	0.44	0.50	39.8	10	0.02	0.2	
	13	13.0 (1217°C)	1.53	0.60	38.9	11	9.6	0.04	1.2
	14	14.0 (1256°C)	1.52	0.90	46.6	6	17.3	0.01	0.5
	15	15.0 (1273°C)	—	3.50	30.4	<0.2	8.0	<0.01	0.2
				(Fe)	(Si)	(Al)	(Ca)	(Mg)	
			8.3	5.9	0.66	1.28	0.28		

* Sample condensed on the inner wall of the probe

Table 3. Identification of collected samples by X-ray diffraction analysis.

Experiment No.	Sample No.	Distance from throat (m)	X-ray analysis
I	1	4.0 (860°C)	Zn
	2	7.0 (930°C)	Zn, KCl
	3	10.0 (975°C)	Zn, KCl
	4	11.0 (950°C)	Zn, KCl
	5	12.5 (1030°C)	Zn, KCl
	6	13.5 (1170°C)	Zn(CN) ₂ ·KCN, 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Zn
	7	15.0 (1240°C)	Zn(CN) ₂ ·KCN, NaKCO ₃ ·6H ₂ O
	8	**	Zn, Zn(CN) ₂ ·KCN, KCl
II	9	7.0 (983°C)	
	10	10.0 (920°C)	
	11	11.0 (984°C)	KCl
	12	12.0 (1104°C)	Zn(CN) ₂ ·KCN, Zn
	13	13.0 (1217°C)	Zn(CN) ₂ ·KCN, 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Zn
	14	14.0 (1256°C)	KCN, 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Zn(CN) ₂ ·KCN
	15	15.0 (1273°C)	KCN, α-Fe

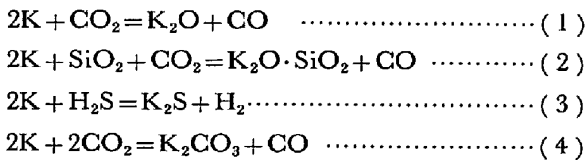
** Sample condensed on the inner wall of the probe

わち、得られたダストは極微粒子であり、炉内ガス相から析出したものであることを示唆している。

4. 考 察

4.1 気相中での各成分ガス分圧の計算

アルカリ、亜鉛の炉内ガス中での存在形態についてはカリウムを例にとれば(1)~(4)式で示される酸化物、けい酸化合物、硫化物、炭酸化合物のほか、金属カリウム、シアン化物、塩化物が考えられる。



しかし、熱力学的に考えると炉内酸素分圧下では、採取ダスト中K濃度は(1)式に従って単体の K₂O を析出するほど高くない。すなわち、K₂O は無いと考えて良い。カリウムのけい酸化合物と硫化物については後の解析結果から明らかになるように炉内ガスから固相として析出しようが、前節での採取したダストのX線回折結果ではこれらの存在は認められなかつた。これは析出した固相が炉内装入物に吸収もしくは付着したものと考えられ、採取したダスト中に混在しているとしてもその存在量はわずかであると推定される。

一方、カリウムの炭酸化合物については Table 3 に示したように、Sample No. 6, 7, 13 および 14 にその水和物が認められる。しかし後に示すように、これらのサンプルの採取位置での温度と CO, CO₂ 濃度から(4)式で計算される平衡Kガス分圧 (p_K) に比べ、測定されたダスト中の p_K は 2 桁以上も小さい†。すなわち、炭酸化合物は採取以後に温度低下とともに析出した

† 以後、i 種の分圧は p_i と表す。

ものと言える。

上述した点はナトリウム、亜鉛に関しても同様であるが、亜鉛については炭酸化合物、けい酸化合物はより不安定であり、固相としては析出しない。

以上の検討結果から、採取したダストは炉内ではすべて気相として存在したとして解析する。対象を K, Na, Zn の各元素と CN, Clイオンに限れば、化学分析値からつぎの5つの物質収支式が成り立つ。

$$p_K + 2p_{K_2Cl_2} + p_{KCN} = 22.4 \times 10^{-6} C_K p_T / M_K \quad \dots (5)$$

$$p_{Na} + 2p_{Na_2Cl_2} + p_{NaCN} = 22.4 \times 10^{-6} C_{Na} p_T / M_{Na} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$p_{Zn} + p_{ZnCl_2} + p_{Zn(CN)_2} = 22.4 \times 10^{-6} C_{Zn} p_T / M_{Zn} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$2p_{K_2Cl_2} + 2p_{Na_2Cl_2} + 2p_{ZnCl_2} = 22.4 \times 10^{-6} C_{Cl} p_T / M_{Cl} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$p_{KCN} + p_{NaCN} + 2p_{Zn(CN)_2} = 22.4 \times 10^{-6} C_{CN} p_T / M_{CN} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、C_i は i 成分の濃度 (mg/Nm³)、M_i は分子量 (g/mol)、p_T は炉内ガス絶対圧 (atm) である。

さらに気相内では平衡が成り立っているとすると(10)~(15)式を得る。

$$2K + Cl_2 = K_2Cl_2 \quad \dots\dots\dots \Delta G_1^\circ$$

$$K_1 = p_{K_2Cl_2} / p_K^2 \cdot p_{Cl_2} = \exp(-\Delta G_1^\circ / RT) \quad \dots (10)$$

$$2Na + Cl_2 = Na_2Cl_2 \quad \dots\dots\dots \Delta G_2^\circ$$

$$K_2 = p_{Na_2Cl_2} / p_{Na}^2 \cdot p_{Cl_2} = \exp(-\Delta G_2^\circ / RT) \quad \dots (11)$$

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2 \quad \dots\dots\dots \Delta G_3^\circ$$

$$K_3 = p_{ZnCl_2} / p_{Zn} \cdot p_{Cl_2} = \exp(-\Delta G_3^\circ / RT) \quad \dots (12)$$

$$K + \frac{1}{2} C_2N_2 = KCN \quad \dots\dots\dots \Delta G_4^\circ$$

$$K_4 = p_{KCN} / p_K \cdot p_{C_2N_2}^{1/2} = \exp(-\Delta G_4^\circ / RT) \quad \dots (13)$$

$$Na + \frac{1}{2} C_2N_2 = NaCN \quad \dots\dots\dots \Delta G_5^\circ$$

$$K_5 = p_{NaCN} / p_{Na} \cdot p_{C_2N_2}^{1/2} = \exp(-\Delta G_5^\circ / RT) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$Zn + C_2N_2 = Zn(CN)_2 \quad \dots\dots\dots \Delta G_6^\circ$$

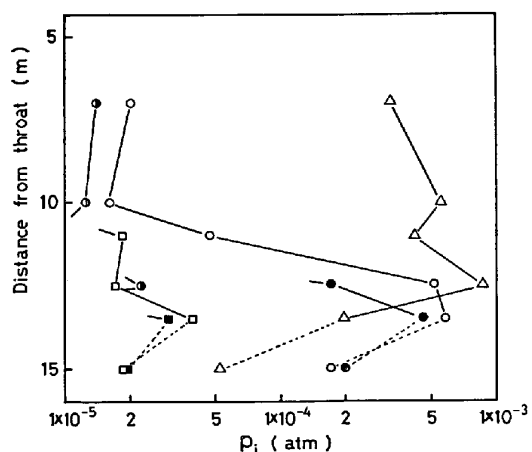
$$K_6 = p_{Zn(CN)_2} / p_{Zn} \cdot p_{C_2N_2} = \exp(-\Delta G_6^\circ / RT) \quad \dots\dots\dots (15)$$

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 ΔG⁰ が与えられれば(5)~(15)式は p_K, p_{Na}, p_{Zn}, p_{K₂Cl₂}, p_{Na₂Cl₂}, p_{ZnCl₂}, p_{KCN}, p_{NaCN}, p_{Zn(CN)₂}, p_{Cl₂} および p_{C₂N₂} の 11 個の分圧について非線型の連立方程式となり数値解が得られる。本報ではとくにことわる場合を除き、標準自由エネルギーについては I. BARIN and O. KNACKE のデータ表⁷⁾ より与え、各灰分ガスの単量体と二量体については物質収支上、より安定なもの

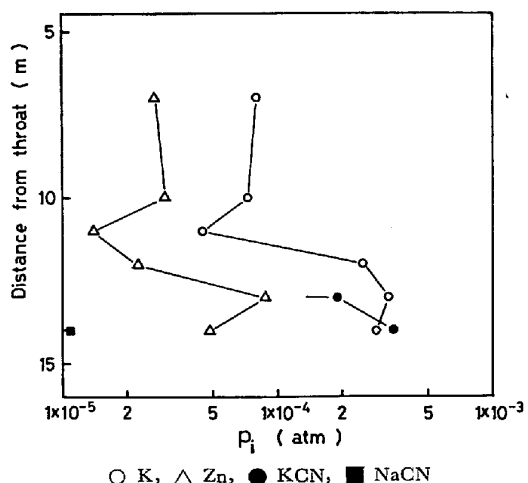
を考慮すれば他方は無視し得るとした。

X線回折の結果によれば高温域からの試料中で Zn の化学分析値が比較的高いものでは $Zn(CN)_2 \cdot KCN$ のピークが顕著に認められる。この化合物はガス相から凝縮した $Zn(CN)_2$ と KCN の融体から $500^\circ C$ 付近で析出すると考えられるが⁸⁾、 $Zn(CN)_2$ は化学便覧⁹⁾ によれば $800^\circ C$ で、PERRY らの Handbook¹⁰⁾ では $80^\circ C$ で分解するとしている。いずれの場合にも測定温度域では $p_{Zn(CN)_2}$ は無視しうると考えられ、本報では $K_6=0$ として各成分の分圧を求めた。

結果を Fig. 2 および 3 に示す。実験 I (Fig. 2) では p_{Zn} がシャフト下部から中部にかけて 3×10^{-4} atm 以上の分圧をもつ。カリウムはシャフト下部の高温域では p_K と p_{KCN} がほぼ等しく 5×10^{-4} atm まで上昇しているが、シャフト中部では p_K と $p_{K_2Cl_2}$ がほぼ等しい分圧となり 10^{-5} atm 程度に減少している。 p_{Na} 、



○ K, □ Na, △ Zn, ● K_2Cl_2 , ● KCN, ■ NaCN
Fig. 2. Calculated partial pressures of alkali and zinc compounds (Experiment I).



○ K, △ Zn, ● KCN, ■ NaCN
Fig. 3. Calculated partial pressures of alkali and zinc compounds (Experiment II).

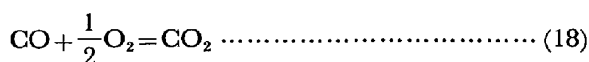
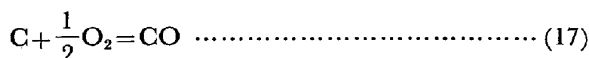
p_{NaCN} の分圧の変化傾向はカリウムの場合とよく類似しているが値は 1 桁程度低い。両者ともにシアン化物は温度低下にともない急激に減少している。実験 II (Fig. 3) では p_{Zn} 、 $p_{K_2Cl_2}$ 、 p_{Na} および p_{NaCN} は実験 I に比べて低いが、 p_K および p_{KCN} は実験 I とほぼ同じ分圧変化を示している。なお、Fig. 2 の最下部 15 m 位置においてカリウムとナトリウムのガス中成分分圧が 13.5 m 位置の場合より低下しているのは、サンプリング系管内での詰まりによるダスト濃度の減少に由来する。実際にはこの位置付近では管内目詰まりの急激な増加があることから、カリウムやナトリウムのガス成分は著しく増加していると考えられる。

p_{Cl_2} は Sample No. 7 で最も高く 10^{-16} atm, No. 10 で最も低く 10^{-23} atm のオーダーであり、その他のサンプルは $10^{-18} \sim 10^{-21}$ atm の範囲で炉上部になるほど p_{Cl_2} は低い。

一方 $p_{C_2N_2}$ は $1150^\circ C$ 付近を境に大きく分圧が変わる。上述したごとく、カリウム、ナトリウムともにシアン化物は温度低下に伴い急激に減少するが (Fig. 2, 3)、次項に述べる反応式 (19) で決まる平衡の p_{KCN}/p_K は温度低下によらずほぼ一定で、 $1000^\circ C$ 近傍ではその比は 1.02 である。したがって、測定されたシアン化物の減少は、鉍石の間接還元領域に入るとガス中 p_{O_2} が急激に増加し、次式の反応によつて $p_{C_2N_2}$ が減少したことに由来すると考えられる。



上式の右辺に実験 I で測定された p_{CO} 、 p_{N_2} を用い、 p_{O_2} が反応式 (17) で規制される場合 (a) と、ガス中 p_{CO} 、 p_{CO_2} から (18) 式で規制される場合 (b) について平衡 $p_{C_2N_2}$ を求め、Fig. 4 中にそれぞれ実線 (a)、(b) で示した。



図中○および●印のプロットはそれぞれ実験 I、実験 II のダスト測定値に基づく前述の連立方程式の解としての $p_{C_2N_2}$ を表す。 $1150^\circ C$ 以上の温度域での測定値は (17) 式で規制される p_{O_2} を用いた平衡 $p_{C_2N_2}$ 計算値とよく一致しているが、これより低温域では (18) 式で規制される p_{O_2} を用いた平衡値に漸近し、分圧は 10^{-9} から 10^{-12} atm のオーダーまで急激に低下している。ただし、実験 II の No. 9, 10, 12 のサンプルではより高い p_{O_2} と共存するまで低下しているかのようである。これは Table 2 に示すようにダスト中の CN 含有量が非

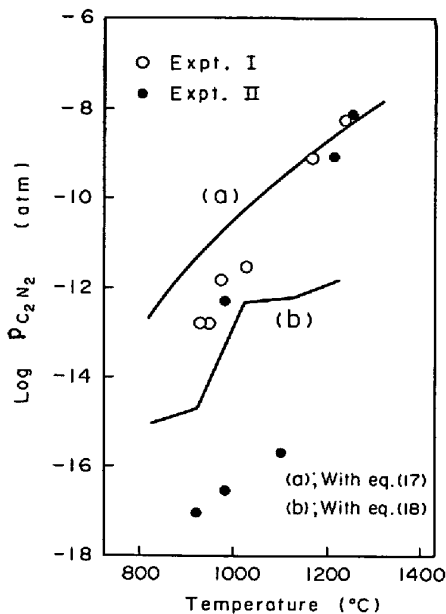
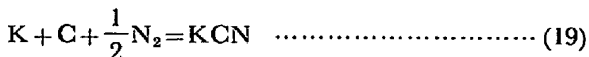


Fig. 4. Comparison of C_2N_2 partial pressure between measured value and calculated value by equation (16).

常に低いことによる。その理由は明らかでないが、試料処理中の加水分解による損失も考えられる。以上の計算結果から、ガス相の酸素分圧は C_2N_2 ガス分圧を介して上記諸反応の平衡に関与しており、したがって、(5)~(15)式によつて計算されるガス中諸成分の平衡分圧値は測定温度と酸素分圧を考慮して計算した平衡値ともよく合う結果をもたらすと言える。

4.2 気相中のアルカリ、亜鉛の循環量

Fig. 2 で求めた各成分の分圧から、アルカリ、亜鉛の気相中での存在形態別循環量を生成鉄 t 当たりに換算して Fig. 5 に示す。図中羽口レベルのガス中 K, KCN 循環量は垂直ゾンデ実施日と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 含まれていたことから、前節での検討結果に基づき金属カリウムの分圧を(19)式によつて 2000 K での p_{KCN} との平衡値として与えたものである。



ただし、 $a_C=1$ とし、 $p_{N_2}=1.15$ である。

図では炉内上昇ガス中のアルカリとして K と K 化合物を示したが、ナトリウムの場合には循環量は 1 桁低い。羽口部での鉄 t 当たりの K 循環量は 11 kg/t-pig 程度、溶融帯を出た直後と考えられる 1200°C 付近では 2.2 kg/t-pig である。1000°C 以下の温度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。今回の垂直ゾンデ測定では 1250°C を越える温度域の試料採取ができなかつたため、ガス中アルカリ濃度はこの

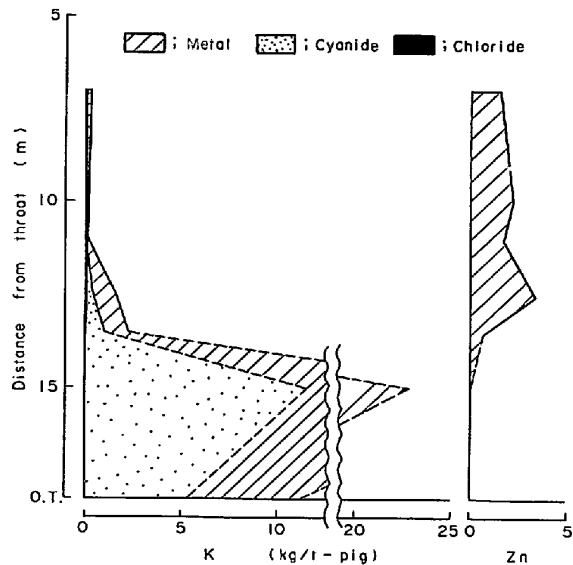


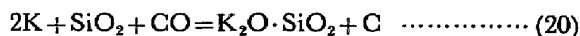
Fig. 5. Circulating amount of alkali and zinc compounds in gas phase (metal base).

温度域では不明である。そこで、この高炉を吹き卸した後のカリウムの炉内充填物中濃度¹¹⁾から、そのピーク濃度を示す $1250\sim 1300^\circ\text{C}$ での循環量を算出して図中の 15 m のレベルに示した。このレベルはゾンデ測定時の温度分布では 1240°C であつたが、解体調査時の温度分布とは対応せず図ではこの領域における循環量の大きさに注目した。K と KCN との量比は(19)式によつた。

一方、亜鉛はアルカリと対照的にほとんど 1200°C 以下の温度域で循環しており、シャフト中部でも 1.5 kg/t-pig と装入亜鉛よりおよそ 1 桁大きい値となつている。

4.3 アルカリと亜鉛の循環領域の違いについて

Fig. 2 および 3 に示したアルカリ、亜鉛の元素および化合物のガス分圧は全測定温度範囲でそれぞれの飽和蒸気圧より十分低く、ガス相からの融体の凝縮はないと考えられる。したがって、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存在温度域の違いに基づくものと考えられる。種々のカリウム化合物と平衡する K 蒸気の計算分圧値と測定値の比較を Fig. 6 に示す。ガス相では平衡が成り立っているとしているので、ガス相中でのカリウム分圧 p_K について検討すれば十分である。図では凝縮相の活量は 1 とし、 CO, CO_2, H_2 分圧については Fig. 1 より与え、シャフト部での平均的な p_{H_2S} として 10^{-4} atm を仮定した¹²⁾¹³⁾。また反応の標準自由エネルギー変化については(21), (23), (25)式を用いた。



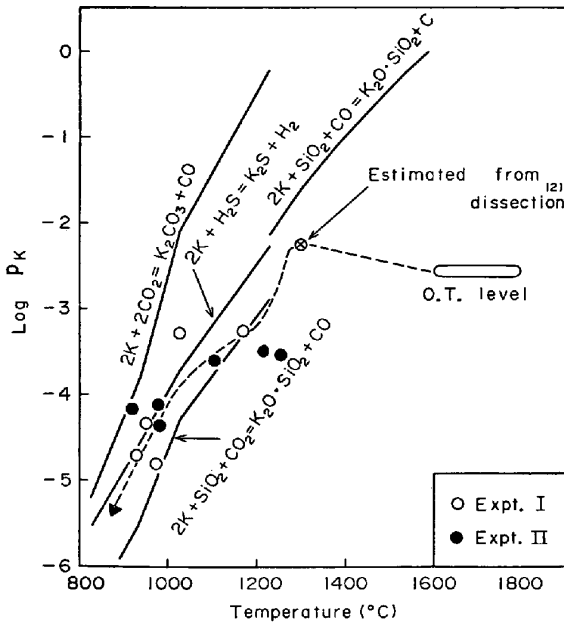
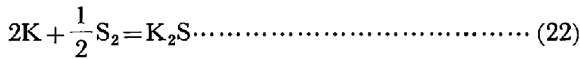
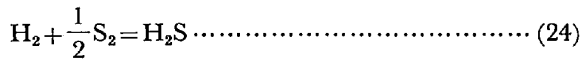


Fig. 6. Comparison of calculated p_K with measured one by vertical probe.

$$\Delta G^\circ = -149\,000 + 79.25T^{14}) \dots\dots\dots (21)$$



$$\Delta G^\circ = -143\,800 + 61.7T^{12}) \dots\dots\dots (23)$$



$$\Delta G^\circ = -21\,540 + 11.73T^{16}) \dots\dots\dots (25)$$

測定領域では K_2O は不安定であるので Fig. 6 には示していない。図中には羽口レベルでの測定については温度を $1600^\circ C \sim 1800^\circ C$ と仮定し、前節で述べた解体調査から得た循環量のピーク位置温度を $1300^\circ C$ として示した。図よりカリウムは $K_2O \cdot SiO_2$ 系のスラグとして凝縮相へ移行すると考えられる。

溶融帯より下方の高温域では 4.1 節でみたように、ガス相の酸素分圧は (17) 式で規制されるので、その値は低く、炉内 p_K の推定値は (20) 式の平衡値より十分小さい。しかし、溶融帯より上方では酸化鉄の還元反応によりガス中の酸素分圧が上昇するので (20) 式にかわり (18) 式で規制される p_{O_2} 条件下での平衡値と比較する必要がある。図中の $1250^\circ C$ 以下の温度領域に炉内ガスの p_{CO} , p_{CO_2} を与え、 $K_2O \cdot SiO_2$ と平衡する p_K 値を実線で示したが、測定値はこれより大きい値をもつ。すなわち、この領域ではガス相から凝縮相へカリウムが移行する。溶融帯を境として p_{O_2} および温度の変化は急激に起こるのでこの部分の凝縮相に大量のカリウム化合物がガス相から析出することになる。このことは、解体調査結果の軟化溶融帯における大きなアルカリ存在濃度をよ

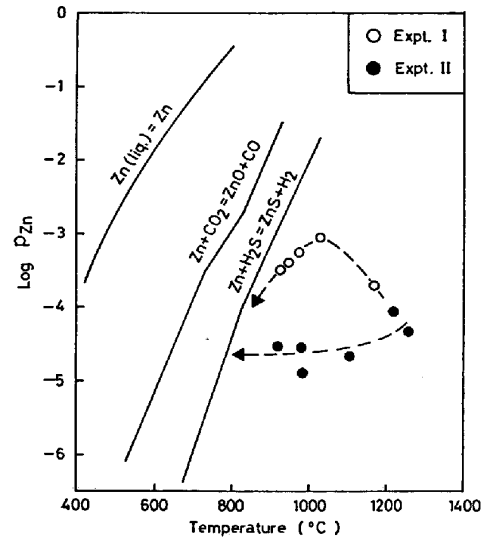
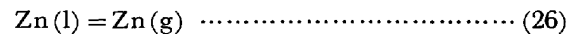


Fig. 7. Comparison of calculated p_{Zn} with measured one by vertical probe.

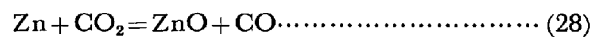
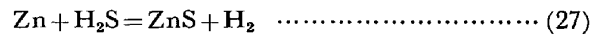
く説明している。また p_{H_2S} が大きい場合には K_2S も析出し得る。

ナトリウムもカリウムと同様の挙動をするが、カリウムに比べてガス中の存在濃度が低いことは両者のコークスへの吸収量の差異に基づくと考えられる。その理由としてカリウムのコークス中カーボンへの層間化合物としての形成しやすさが挙げられる¹⁵⁾。

亜鉛化合物と平衡する Zn 蒸気の分圧と測定された p_{Zn} を Fig. 7 に示す。凝縮相の活量と p_{H_2S} は前図と同じである。(26)式の反応の標準自由エネルギー変化は KUBASCHEWSKI ら¹⁶⁾の飽和蒸気圧曲線から求めた。



亜鉛の場合には $ZnO \cdot SiO_2$ は ZnO よりも不安定であり、図では省略した。 p_{Zn} の高い実験 I の場合には $1000^\circ C$ で最大値をとり、温度低下にしたがつて (27)、(28)式により p_{H_2S} が高い場合には ZnS を析出し、低い場合には ZnO を主として析出してガス中亜鉛濃度が低下すると考えられる。



例えば実験 I の場合には p_{Zn} が 10^{-3} atm 程度であるので、 p_{H_2S} が 10^{-3} atm のオーダーで存在すれば物質収支的に (27) 式の反応が主流となりうる。 p_{Zn} が低い実験 II の場合には $800^\circ C$ 付近からガス中亜鉛濃度が下がると予想される。高炉内での高さ方向の温度変化は $1000^\circ C$ 付近で著しく緩やかになり、いわゆる温度保存帯が形成されるため、亜鉛が析出し始める領域は拡大し、シャフト部の広い範囲内で p_{Zn} が高い値を保ちうる。千葉 1 高炉の解体調査¹¹⁾によれば、亜鉛の高濃度域

は 800°C~900°C の範囲にあり、上記の析出挙動とよく対応している。このことがガス中アルカリと亜鉛の循環領域の差異を顕著にしている。

5. ガス相からの析出物の高炉操業への影響

5.1 ガス相からの析出物と炉壁付着物との関連

ガス相から析出した元素の存在比と炉壁付着物中の元素の存在比を装入鉱石中のそれと比較すると Table 4 のようになる。装入鉱石および付着物は自溶性焼結鉱の配合割合が低かつた当時のものである。表中 Probe (I), Probe(II) はそれぞれ試料 No. 8, 15 の分析値から求めた。表より付着物では装入鉱石に比べ T・Fe/K₂O, T・Fe/Na₂O の値が著しく低く、T・Fe に比べて SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO の値も数倍となつている。一方炉内ガスからの析出物のうちボッシュ上端付近の 1273°C の領域から採取した試料 (Probe(II)) では T・Fe/K₂O は付着物中の値よりさらに大幅に低いが、T・Fe/SiO₂ および T・Fe/Na₂O では付着物よりやや低く、その他の存在比は付着物と同じような値を示している。

Table 4. Comparison of chemical composition among burden, scaffold and samples from probe.

	Burden	Scaf-fold(*)	Scaf-fold(**)	Probe(I)	Probe(II)
T. Fe/SiO ₂	10~20	0.5~ 8	1.5~ 8	0.1	0.7
T. Fe/Al ₂ O ₃	30~35	0.5~20	4~20	0.4	7
T. Fe/CaO	~60	2~20	1~10	0.4	5
T. Fe/MgO	~120	10~60	7~40	0.6	18
T. Fe/Na ₂ O	~1200	7~40	6~70	2.0	2
T. Fe/K ₂ O	~600	5~20	3~15	0.04	0.15

* Blast furnaces at Chiba works ('69~'70)
 ** No. 4 blast furnace at Higashida works³⁾

る。実際に付着物を肉眼観察すると装入鉱石が混ざっている部分もあるが、付着物構成物質の主たる供給源がガス相からの析出物であることを示唆している。さらに、Probe(II) の試料中 Fe 濃度は 8.3% であり、この温度域のガス中ダスト濃度は高く、Fe 量としても多い。Table 3 のX線回折結果によれば形態は α-Fe すなわち金属鉄である。このことから炉内付着物として金属鉄殻が強固に発達したものがあるが、その金属鉄の中にはガス中の α-Fe に由来するものもあると推定される。なお、これらの元素は羽口近傍の高温度域で SiO₂, Al₂O₃, Fe, Ca, Mg としてガス相に入ると考えられる。

5.2 半径方向ガス流分布と不活性帯の生成との関係

昭和 54 年から 55 年にかけて川崎製鉄では全高炉がオイルレス化を計り、オールコークス操業に移つた。千葉第 2 高炉ではその移行直後にシャフト下部の炉壁際に不活性な領域が生成し、装入物降下の不安定、すなわちスリップの増加を招いた¹⁷⁾。オールコークス操業への移行直後の炉半径方向多点測温ゾンデによる炉内温度分布測定結果¹⁸⁾を Fig. 8 に示す。図中(a), (b)はオイル吹き込み時で(a)は安定、(b)は不安定期である。(c)はオールコークスへの移行直後の温度分布であり周辺領域での温度低下に伴つてスリップが増加している。荷下がり安定時には(a)に示すようにほぼ 1000°C の熱保存帯が装入物表面近くまで拡がっているのに対し、(c)ではシャフト上部から下部にわたつて周辺領域の温度が大幅に低下している。これは炉周辺部での装入物とガスの熱流比の増大に由来する。炉内ガス中亜鉛濃度は Fig. 7 に示したように 1000°C で最大であり、温度が

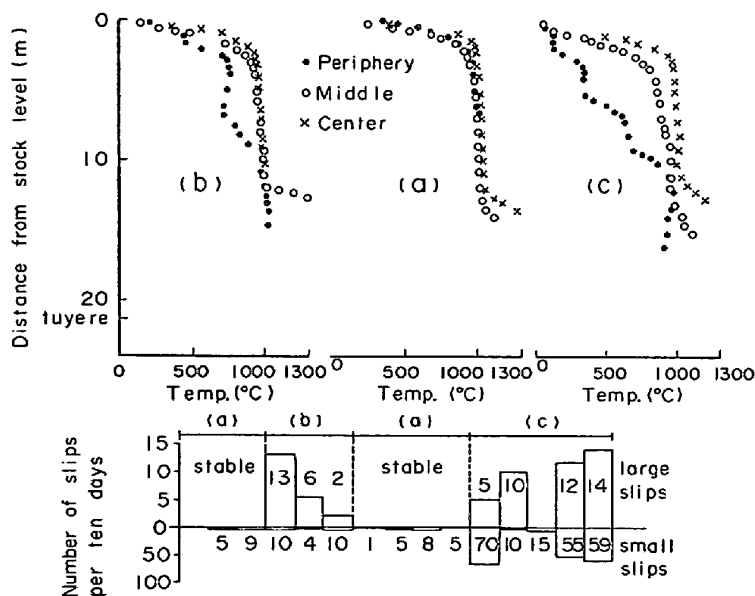


Fig. 8. Relation between the temperature distribution and the number of slips.

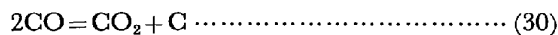
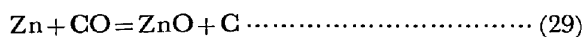
Table 5. Chemical analysis of the sample from stagnant region near the furnace wall (Chiba No. 3 blast furnace).

C	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Zn	K ₂ O	Na ₂ O	S
50.2	21.8	4.8	1.8	3.6	8.3	0.24	0.04	0.013

(weight %)

低下すると急激に析出する。したがって、図中(c)の場合にはシャフト下部から中部の炉壁近傍でガス相から亜鉛が析出すると考えられる。その結果、亜鉛の循環は高さ方向のみでなく炉中心，中間の高温部から炉壁部に向かつて生じ，多量の亜鉛が炉壁部の装入物中に集積することになる。

千葉第3高炉で炉壁シャフト下部に生成した不活性領域から採取した試料の分析値を Table 5 に示す。装入時の組成と比べて Zn が著しく高く，C も多い。これに対してアルカリの濃度は装入時とほとんど変わらずこの温度域ではすでにガス中での濃度が低下しているためであろう。このように炉壁際でのガス流が減少して温度が低下すると，次式に従って C も析出し，加速度的にガス流れが少なくなり，温度の低い不活性領域が中心方向に拡大し，このことが装入物降下異常のひとつの原因になっていると考えられる。



現状の我が国の高炉装入物中のアルカリ濃度は低く，最終スラグによる定常的な排出が確保される限りにおいて問題はない。しかし，Zn に関しては熱保存帯の温度を中心とする塊状帯領域に集積するために，例えば高熱流比（低燃料比）または熔融帯レベルを低下させる操業を指向する場合にはその定常的な排出量の維持および炉壁への沈積防止の方法が重要となる。上に示唆した炉壁部のガス流確保による適正な半径方向温度分布の維持はその必要条件である。

6. 結 言

千葉第1高炉において垂直ゾンデを挿入して炉内ガス相から析出するダストを採取し，化学分析，X線回折などの測定と熱力学的な検討を行つた結果，炉内でのアルカリ，亜鉛の循環機構およびその領域が明確になつた。本報で考察したアルカリ，亜鉛の気相から凝縮相への移

行挙動は解体調査の炉内状況をよく説明している。今後とくにアルカリについてコークスへの吸収機構とその定量化が解決されれば炉内各部分でのガス相および凝縮相間の移行機構がより明確になるであろう。また，高炉操業におよぼすガス化物質の影響について考察し，付着物や不活性領域の形成に大きな役割を果たしていることを指摘した。

文 献

- 1) 佐々木稔，中沢孝夫：鉄と鋼，54 (1968)，p. 1113
- 2) 佐々木稔，中沢孝夫：同上，p. 1259
- 3) 山岡洋次郎，白松爾郎，A. RIST, J. B. GUILLOT, M. SCHNEIDER, P. CRESPIAN, and J. L. LEBONVALLET: 学振 54 委-No. 1441 (昭和 53 年 2 月)
- 4) 羽田野道春，宮崎富夫，岩永祐治：鉄と鋼，65 (1979)，p. 1663
- 5) 板谷 宏，福武 剛，岡部俠児，長井 保：同上，62 (1976)，p. 472
- 6) 岡部俠児，浜田尚夫，渡辺昭嗣：同上，55 (1969)，p. 764
- 7) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical properties of inorganic substances (1973) [Springer-Verlag]
- 8) Handbook of solid-liquid equilibria in systems of anhydrous inorganic salts, Volume I, ed. by N. K. VOSKRESENSKAYA (1970) [Israel Program for Scientific Translation]
- 9) 化学便覧，基礎編 I (改訂 2 版)，[丸善]
- 10) Chemical engineers handbook, ed. by R. H. PERRY and C. H. CHILTON (1973) 5th edition [McGraw-hill]
- 11) 橋爪繁幸，高橋洋光，奥村和男，富田貞雄，小坂橋寿光，小西行雄，近藤幹夫，森岡恭昭：川崎製鉄技報，11 (1979)，p. 81
- 12) 徳田昌則，大谷正康：選鉱製錬研究所彙報，32 (1976)，p. 119
- 13) 高田至康，槌谷暢男，岡部俠児：鉄と鋼，63 (1977)，S433, S434
- 14) W-K. LU: Alkalies in blast furnace, ed. by N. STANDISH, W-K. LU (1973) [McMaster University]
- 15) Chemistry and physics of carbon, ed. by P. L. WALKER, P. A. THROWER, 12 (1975) [Marcel dekker]
- 16) O. KUBASCHEWSKI, E. LI. EVANS, and C. B. ALCOCK: 金属熱化学 (1967) [産業図書]
- 17) 高橋洋光，国分春生，久保秀穂：鉄と鋼，68 (1982)，A1
- 18) S. TAGUCHI, H. KATAYAMA, N. TSUCHIYA, K. OKABE, K. TANAKA, K. OKUMURA: Stahl u. Eisen, 101 (1981)，p. 1173