

© 1985 ISIJ

高炉への粉体吹き込みによる銑中 Si 低下テスト

技術報告

春 富夫*・才野 光男*・奥村 和男*
 阪口 泰彦*・稲谷 稔宏*²

Lowering Si Content in Pig Iron by Powder Injection into Blast Furnace

Tomio HARU, Mitsuo SAINO, Kazuo OKUMURA,
 Yasuhiko SAKAGUCHI and Toshihiro INATANI

Synopsis:

In order to lower the Si content in pig iron, the injection of powder restraining the reduction of SiO₂ was examined at Chiba No. 2 Blast Furnace with 1 380 m³ inner volume and 20 tuyeres.

The powder used is CaCO₃ or iron oxide and it was injected through 5 tuyeres of 20 ones.

In case of the injection of CaCO₃ powder in 8 kg/t-p,

- 1) Si content in pig iron decreased from 0.84% to 0.68% at 1 500°C.
- 2) S content in pig iron decreased from 0.034% to 0.027% at 1 500°C.
- 3) Si content in fine particles sampled in raceway is less than that without injection of CaCO₃ powder.

In case of the injection of iron oxide powder in 32 kg/t-p,

- 1) Si content in pig iron decreased from 0.72% to 0.57% at 1 470°C.
- 2) S content in pig iron increased from 0.04% to 0.05% at 1 470°C.
- 3) Si content in fine particles sampled in raceway is less than that without injection of iron oxide powder.

1. 緒 言

近年、製鋼工程における、スラグミニマム製錬を目的として、溶銑段階での炉外脱りん脱硫技術が発展してきた。この場合、溶銑中の [Si] 濃度は従来の 0.4% 台から 0.1% 台を要望される。高炉系における低 Si 銑対策としては、従来から低 Si 銑操業法^{1)~3)}や炉外での溶銑脱珪法⁴⁾が報告されている。

今回、高炉における低 [Si] 銑吹錬の新技术を開発すべく、高炉送風羽口から炉内での Si 移行反応を抑制する粉体 (CaCO₃, 酸化鉄) を吹き込むテストを、千葉第 2 高炉 (炉容 1 380 m³, 羽口 20 本) で実施したので、得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置は川崎製鉄(株)とデンカエンジニアリング(株)とが共同開発した微粉炭吹込装置 (KDP-PCI)⁵⁾ を用いた。装置の概略を Fig. 1 に示す。本装置は 1) 連続吹き込み型の容器、2) アップフロー型の排出部、3) 吹き込み量の調整が可能な分配機能、4) 自動制御機能をもつ気体輸送装置を特徴とする。粉体の高炉送風羽口

への吹き込みは、加圧されたインジェクションタンクからブースターガスによる気体輸送によつて行う。粉体の吹き込みは、5本の羽口に対して、連続的に均等に分配し、重油吹き込み口から行つた。

2.2 実験方法

Si 移行反応を抑制するための粉体としては、CaCO₃ および酸化鉄の粉体を用いた。Table 1 に粉体の化学組成を示す。平均粒径は CaCO₃ が 0.012 mm, 酸化鉄が 0.044 mm である。実験は炉内へ粉体を 4~8 h 連続して吹き込み、吹き込みによる溶銑溶滓成分の変化を調

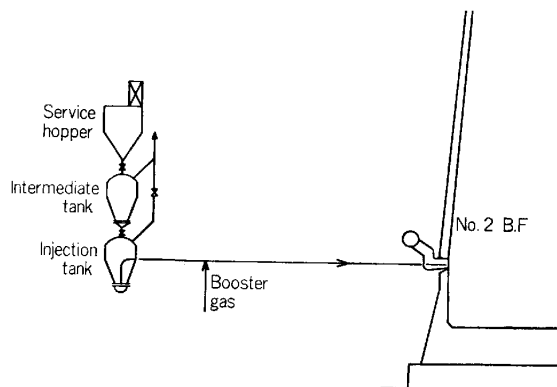


Fig. 1. Schematic layout of testing apparatus.

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 9 月 14 日受付 (Received Sep. 14, 1984)

* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Composition of CaCO₃ and iron oxide(%).

	T. Fe	SiO ₂	S	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Zn	Mn	P
CaCO ₃	0.02	0.2	0.02	0.03	55.6	—	—	—	—	0.002
Iron Oxide	68.50	0.46	0.002	0.44	0.02	0.06	0.03	0.001	0.34	—

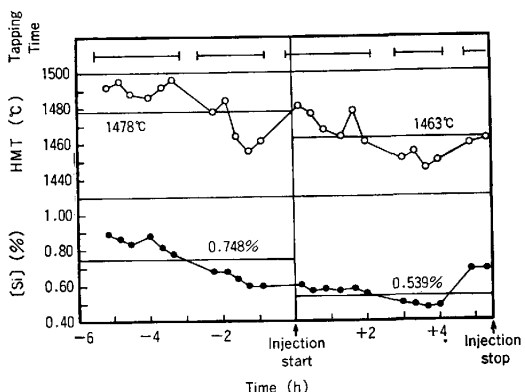


Fig. 2. Change of hot metal temperature and [Si] content during iron oxide injection.

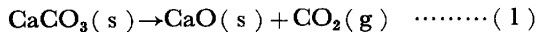
査した。溶銑滓成分の測定および溶銑温度の測定は出銑開始後、20 min 間隔で行った。酸化鉄を吹き込んだ場合の溶銑温度と銑中 [Si] の経時変化の一例を Fig. 2 に示す。また、粉体の吹き込み口のレースウェイ内からガスと微粒子等を採取し、成分分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 粉体吹き込み時の成分挙動

3.1.1 CaCO₃ 吹き込み

CaCO₃ を吹き込んだ場合の操作結果を Table 2 に示す。吹き込んだ CaCO₃ は、炉内で(1)式で示す熱分解反応を生じる。



この反応は吸熱反応であるために、溶銑温度の低下が予想されたが、CaCO₃ 吹き込み中の溶銑温度低下は認められなかった。

Table 2. Operation results on CaCO₃ injection.

	Case 1		Case 2	
	5h before injection	CaCO ₃ injection	5h before injection	CaCO ₃ injection
CaCO ₃ injection rate (kg-CaCO ₃ /t-p)	—	7.6	—	8.6
Injection time (min)	—	324	—	285
Blast temperature (°C)	1147	1156	1159	1161
Blast moisture (g/Nm ³)	30.1	30.2	26.4	23.7
Hot metal temperature (°C)	1496	1497	1479	1477
[Si] (%)	0.859	0.699	0.667	0.613
[S] (%)	0.0289	0.0293	0.0458	0.0384

約 8 kg/t-p の CaCO₃ 吹き込みによる溶銑中の [Si] 濃度の変化を Fig. 3 に示す。図中の Base の回帰式は、粉体を吹き込む前のデータより求めた。溶銑温度が1480 °C 以上では、吹き込み中に [Si] 濃度の顕著な低下が認められ、1500°C で 0.84% から 0.68% に低下した。

Fig. 4 に [S] 濃度の変化を示す。CaCO₃ を吹き込んだ場合には、溶銑温度 1500°C で、0.034% から 0.027% への低下が認められた。

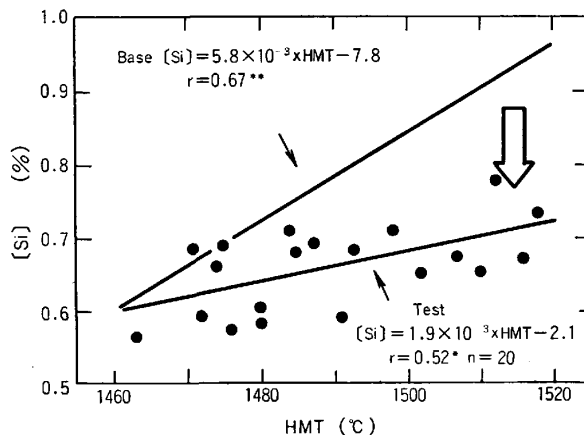


Fig. 3. Relation between hot metal temperature and [Si] content on CaCO₃ injection.

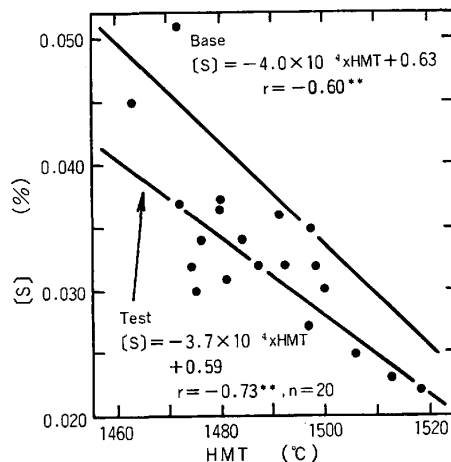


Fig. 4. Relation between hot metal temperature and [S] content on CaCO₃ injection.

Table 3. Operation results on iron oxide injection.

	Case 1		Case 2		Case 3		Case 4		Case 5	
	6h before injection	Iron oxide injection	6h before injection	Iron oxide injection	6h before injection	Iron oxide injection	6h before injection	Iron oxide injection	6h before injection	Iron oxide injection
Iron oxide injection rate (kg-I.O./t-p)	—	14.3	—	14.9	—	16.6	—	31.9	—	34.8
Injection time (min)	—	282	—	360	—	512	—	332	—	380
Blast temperature (°C)	1181	1195	1200	1206	1182	1192	1189	1187	1185	1192
Blast moisture (g/Nm ³)	40.7	39.3	34.9	35.1	40.4	38.8	38.6	37.2	43.2	42.9
Hot metal temperature (°C)	1469	1476	1477	1484	1468	1460	1478	1463	1474	1463
[Si] (%)	0.762	0.632	0.552	0.511	0.845	0.674	0.748	0.539	0.745	0.546
[S] (%)	0.0415	0.0343	0.0306	0.0275	0.0315	0.0443	0.0326	0.0533	0.0310	0.0518

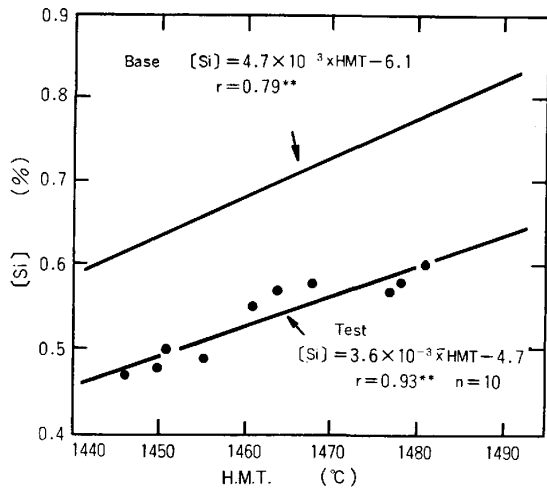


Fig. 5. Relation between hot metal temperature and [Si] content on iron oxide injection.

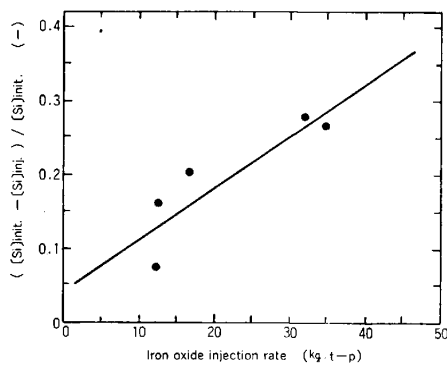
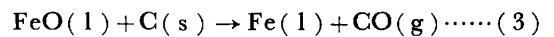
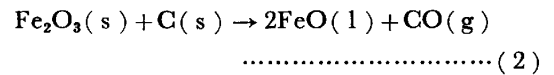


Fig. 6. Relation between iron oxide injection rate and $([Si]_{init.} - [Si]_{inj.}) / [Si]_{init.}$.

3.1.2 酸化鉄吹き込み

酸化鉄を吹き込んだ場合の操作結果を Table 3 に示す。吹き込んだ酸化鉄は羽口前や炉床部で (2) および (3) 式で示す直接還元反応を起こすと考えられる。これらの吸熱反応によつて、溶銑温度の低下が予想され、事実、Case 3, 4 および 5 においては低下が認められた。



Case 1 および 2 において、溶銑温度の低下が認められなかつたのは、酸化鉄の吹き込み量が少なく、かつ、吹込時間が短かつたためと考えられる。

Fig. 5 に、Case 4 の吹き込みによる銑中 [Si] 濃度の変化を示す。溶銑温度が 1440~1480°C の範囲で、[Si] 濃度はほぼ一様に 0.2% 低下し、1470°C では 0.72% から 0.57% になった。他のテスト結果においても、[Si] 濃度は 0.04~0.20% 低下した。酸化鉄を吹き込んだ場合の [Si] の初期濃度に対する低下率を Fig. 6 に示す。酸化鉄を 30 kg/t-p 吹き込むと吹き込み前の 75% の [Si] 濃度になった。

Case 4 の銑中 [S] の変化を Fig. 7 に示す。酸化鉄を吹き込んだ場合には、[S] 濃度は 1470°C で 0.04% から 0.05% に上昇した。しかし、Case 1 および 2 においては、溶銑温度の上昇のために、見掛け上、[S] 濃

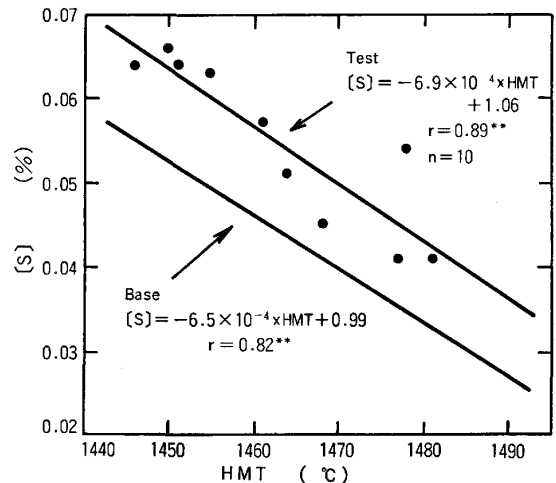


Fig. 7. Relation between hot metal temperature and [S] content on iron oxide injection.

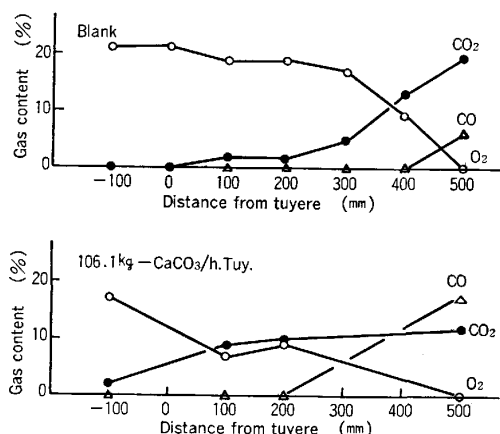


Fig. 8. Gas analysis at tuyere and in raceway during CaCO_3 injection.

Table 4. Analysis of fine particles sampled in raceway during CaCO_3 injection.

	X-ray diffraction	EPMA
CaCO_3 injection	Fe_3O_4 , FeO $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Si count 3279
Blank	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$	Si count 7771

度は若干低下した。

3.2 粉体吹き込み時のレースウェイ状況

3.2.1 CaCO_3 吹き込み

Fig. 8 に CaCO_3 を羽口 1 本あたりに 106.1 kg/h 吹き込んだ時のレースウェイ内のサンプリングガスの分析結果を示す。 CaCO_3 は、 800°C 付近で(1)式の熱分解反応を起こすために、羽口内で CO_2 が発生した。

Table 4 にサンプラーに付着した物質の X 線回折、および、レースウェイ内の微粒子の EPMA 分析の結果を示す。サンプラーの付着物は、吹き込みをしていない場合には、鉄および鉄酸化物が認められたが、 CaCO_3 を吹き込んだ場合には、鉄酸化物以外に、 CaCO_3 に起因すると考えられるスラグ ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) が存在した。一方、レースウェイ内の微粒子中の Si 量は減少の傾向を示しており、レースウェイ内の SiO ガス量が低下したものと考えられる。

3.2.2 酸化鉄吹き込み

Fig. 9 に酸化鉄を 235.1 kg/h 吹き込んだ時のレースウェイ内ガスサンプリングの分析結果を示す。酸化鉄を吹き込んだ場合には、羽口先端より 400 mm 付近から、 $\text{CO}_2 + 1/2\text{CO} + \text{O}_2$ 量が上昇した。酸化鉄の還元がレースウェイ内で進んだために、 $\text{CO}_2 + 1/2\text{CO}$ 量が増

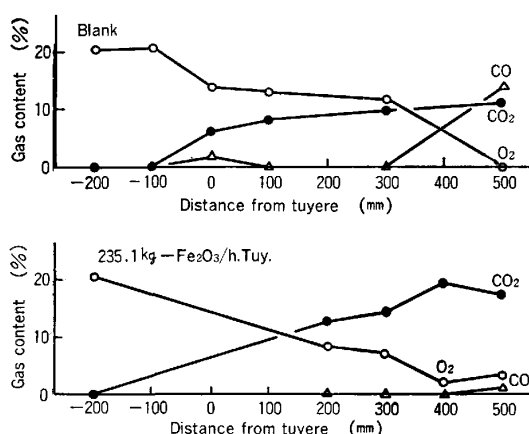


Fig. 9. Gas analysis at tuyere and in raceway during iron oxide injection.

Table 5. Analysis of material sampled in raceway during iron oxide injection.

	Metal (%)		Slag (%)			EPMA Si(count)	
	Fe	Si	SiO_2	CaO/ SiO_2	T. Fe		FeO
Injection	94.33	0.26	12.70	1.01	48.9	54.5	9434
Blank	87.47	4.07	25.91	1.03	23.9	4.97	34737

加したものと考えられる。

Table 5 にサンプラーに付着した物質とレースウェイ内から捕集した微粒子の分析結果を示す。サンプラーに付着した物質は大部分がスラグ分であったが、一部メタル分が含まれていたため、磁選によつて分離し、それぞれについて化学分析を行った。吹き込みをしていない場合には、コークスに由来すると考えられるメタルが存在し、[Si] 濃度も約 4% と高い。一方、酸化鉄を吹き込んだ場合には、[Si] 濃度が約 0.3% のメタルが認められた。これは、コークスに由来するメタル中の [Si] が吹き込んだ酸化鉄によつて酸化されたものか、あるいは、吹き込んだ酸化鉄が還元されたものと考えられる。スラグ分に関しては、吹き込みによつて (FeO) 濃度が約 5% から約 55% に上昇した。このことから、酸化鉄はレースウェイ内で還元されているものと考えられる。スラグ中の (SiO_2) は、吹き込みによつて CaO/ SiO_2 が低下していることから、増加しているものと考えられる。これは、コークス灰分中の SiO_2 が鉄中の [Si] に移行するのを抑制されたことの傍証と考えられる。したがつて、酸化鉄の吹き込みにおいても、レースウェイ内の SiO ガス量は、低下していると考えられる。

3.3 考 察

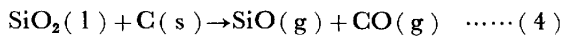
3.3.1 CaCO_3 吹き込み時の反応

溶鉄中への Si 移行過程としては、滴下帯での SiO ガスの発生を介することが報告されている⁽⁶⁾⁷⁾。SiO ガス

Table 6. Change of calculated Si transfer parameter change on CaCO₃ injection.

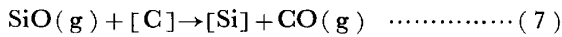
	Case 1		Case 2	
	Tuyeres without injection	Tuyeres with injection	Tuyeres without injection	Tuyere with injection
Flame temperature (°C)	2 323	2 268	2 376	2 316
Coke temperature (°C)	1 742	1 701	1 782	1 737
k ₅ (kcal/m ² h)	0.23	0.090	0.53	0.20
a _{SiO₂} (-)	≈ 1	0.34	≈ 1	0.24
k ₆ at 1 520°C (kcal/m ² h atm)	3.7	3.7	3.7	3.7
at 1 460°C	2.0	2.0	2.0	2.0

発生反応⁵⁾および, Si 吸収反応⁶⁾は次のように与えられる.



$$R_5 = k_5 A_{s,sl} a_{\text{SiO}_2} \quad \dots\dots (5)$$

$$k_5 = 3.57 \times 10^{18} \exp(-177\,000/RT_s) \quad \dots\dots (6)$$



$$R_6 = k_6 A_{g,m} P_{\text{SiO}} \quad \dots\dots (8)$$

$$k_6 = 4.77 \times 10^8 \exp(-66\,500/RT_m) \quad \dots\dots (9)$$

製鋼用鉄の吹製時には, 炉内で発生する SiO ガスは, コークス灰分中の SiO₂ に由来し, 鉄中への Si の移行は(7)式の反応が律速する.

CaCO₃ は, 羽口やレースウェイ内で(1)式の熱分解を起こし, CaO となる. この反応に(4), (7)式の反応を考慮することによつて, 次のような Si 低下の要因が考えられる.

- 1) (1)式の吸熱反応によつて, 羽口前温度が低下し, SiO ガスの発生反応が抑制される.
- 2) 羽口前での CaO の増加によつて, コークス灰分中の SiO₂ がスラグ化し, a_{SiO₂} が低下する. この結果, SiO ガス発生反応が抑制される.
- 3) (1)式の反応で発生する CO₂ による P_{O₂} の上昇によつて, SiO ガスの発生が抑制される.

Table 4 に示したレースウェイ内サンプリングにおける付着物の分析結果は 2) の要因の傍証と考えられる. また, レースウェイ内での微粒物中の Si 含有量の低下は, SiO 発生反応の抑制の傍証と考えられる.

Table 6 に, CaCO₃ を吹き込んだ時の羽口前の Si 移行要因の変化(羽口前温度, SiO ガス発生および Si の鉄中への吸収の速度定数)の計算結果を示す. 表内のコークス温度は, 羽口前温度の 75% として表示している. 羽口前温度は, CaCO₃ の吹き込み量 1 kg/t-p あたり 7°C 低下する. この結果, 約 8 kg/t-p の吹き込みで, SiO ガス発生反応の速度定数 k₅ が, 吹き込みをしていない場合の 40% 以下となり, a_{SiO₂} は 0.24~0.34 となつた. これらより, 1) または 2) の要因が相乗的に

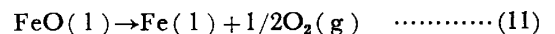
Table 7. Distribution ratio of S between slag and pig iron on CaCO₃ injection.

	Case 1		Case 2	
	5h Before Injection	CaCO ₃ Injection	5h Before Injection	CaCO ₃ Injection
[S] (%)	0.0289	0.0293	0.0458	0.0384
(CaO) (%)	42.50	42.79	40.56	40.90
(FeO) (%)	0.355	0.381	0.350	0.429
log C _s	-3.74	-3.75	-3.86	-3.84
log P _{O₂}	-14.0	-13.9	-14.0	-13.8
log L _s ⁰	-13.5	-13.5	-13.6	-13.5

影響して, Si 吸収反応律速から, SiO ガス発生反応律速に移行したものと考えられる. 一方, 低溶鉄温度(1 460°C)では, Si の吸収反応の速度定数が 1 520°C 時の 60% 以下になるので, Fig. 2 にも示したように, CaCO₃ 吹き込みによる SiO ガス発生抑制効果が相対的に小さくなつたものと考えられる.

CaCO₃ の吹き込みにおける溶鉄中の [S] 濃度の低下は, スラグ中の (CaO) 濃度の上昇による S 平衡分配比の上昇によるものと考えられるが, Table 7 に示すように炉平均データによる分配比 L_s⁰ は, ほとんど変化していないので, 今後の検討が必要である. なお, L_s⁰ は(10)式⁹⁾で, 酸素分圧 P_{O₂} は(12)式⁹⁾で求めた.

$$\begin{aligned} \log L_s^0 &= \log \left\{ \frac{(\% S)}{f_s \cdot [\% S]} \right\} \text{eq.} \\ &= \log C_s - 1/2 \log P_{O_2} - \frac{7\,054}{T_m} + 1.224 \end{aligned} \quad \dots\dots (10)$$



$$\begin{aligned} \log P_{O_2} &= -\frac{24\,874}{T_m} + 5.17 + 2 \log a_{\text{FeO}} - 2 \log a_{\text{Fe}} \end{aligned} \quad \dots\dots (12)$$

Table 8. Calculated Si transfer parameter change on iron oxide injection.

	Case 1		Case 2		Case 3		Case 4		Case 5	
	Tuyeres without injection	Tuyeres with injection	Tuyeres without injection	Tuyeres with injection	Tuyeres without injection	Tuyeres with injection	Tuyeres without injection	Tuyeres with injection	Tuyeres without injection	Tuyeres with injection
Flame Temperature (°C)	2291	2152	2332	2221	2292	2137	2299	2097	2262	2078
Coke Temperature (°C)	1719	1614	1749	1665	1719	1603	1724	1573	1697	1558
k_s (Kcal/m ² ·hatm)	0.1354	0.0112	0.2629	0.0390	0.1354	0.0085	0.1515	0.0039	0.0822	0.0027
k_e (Kcal/m ² ·hatm) at 1450°C	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
at 1480°C	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

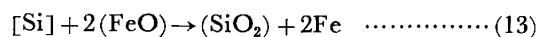
3.3.2 酸化鉄吹き込み時の反応

酸化鉄を吹き込んだ場合の [Si] 濃度の低下の要因としては、下記に示すようなものが考えられる。

1) (2)式および(3)式の直接還元反応によつて、羽口前温度が低下し、SiO 発生反応が抑制される。

2) スラグ中の FeO の増加によつて、 P_{O_2} が上昇し、SiO ガス発生反応が抑制される。

3) FeO と鉄中 [Si] との次式の反応によつて、[Si] 濃度が低下する。



レースウェイ内から採集したメタルの分析結果より、3) の要因の可能性があると考えられる。また、スラグ分析における CaO/SiO₂ の低下は、SiO 発生反応の抑制あるいは鉄中 [Si] の酸化によるものと考えられる。

酸化鉄を吹き込んだ場合の羽口前の Si 移行要因の変化の計算結果を Table 8 に示す。酸化鉄を約 15 kg/t-p 吹き込んだ Case 1~3 の場合には、吹き込みをしていない羽口と比較すると、羽口前温度は 110~150°C 低下し、 k_s は 15% 以下となつた。一方、約 30 kg/t-p の吹き込みの Case 4 および 5 においては、羽口前温度は 190~210°C 低下し、 k_s は 4% 以下となつた。このことは 1) の要因の可能性もあることを示している。

[S] 濃度に及ぼす酸化鉄吹き込みの影響を検討するために、S 平衡分配比やスラグの FeO に対する酸素分圧を計算したが、CaCO₃ 吹き込みと同様に、吹き込みによる差は認められなかつた。これは、吹き込み羽口において、局所的に、S に寄与する反応が行われているためと考えられる。今後、これらについて、検討していく予定である。

4. 結 言

高炉送風羽口から、CaCO₃ および酸化鉄の吹き込みを実施し、鉄中 [Si] の低下を確認した。[Si] 低下の要因としては、CaCO₃ 吹き込みの場合には、

- 1) 羽口前温度の低下
- 2) CaO 増によるスラグ中 SiO₂ の活量低下
- 3) CO₂ 発生による P_{SiO} の低下

酸化鉄吹き込みの場合には、

- 1) 羽口前温度の低下
- 2) FeO 増加による P_{SiO} の低下
- 3) 鉄中 Si の酸化鉄による酸化

が考えられる。

今後、これらの要因について、詳細に検討を加えていきたい。

記 号

$A_{g,m}$: 気体-メタル間の有効比表面積 (m²/m³(bed))

$A_{s,sl}$: スラグとコークスとの濡れ比表面積 (m²/m³(bed))

a_{Fe} : 溶鉄中の Fe の活量 (-)

a_{FeO} : スラグ中の FeO の活量 (-)

a_{SiO_2} : スラグ中の SiO₂ の活量 (-)

C_S : sulfide capacity (-)

f_S : 鉄中 S の活量係数 (-)

k_5 : (4)式の反応速度定数 (k mol/m²h)

k_6 : (7)式の反応速度定数 (k mol/m²h atm)

L_s^* : S 平衡分配比 (-)

P_{O_2} : 酸素分圧 (atm)

P_{SiO} : SiO ガスの分圧 (atm)

R : 気体定数 (cal/mol deg)

R_5 : (4)式の反応速度 (k mol/m³h)

R_6 : (7)式の反応速度 (k mol/m³h)

[% S] : 溶鉄中の S 濃度 (%)

(% S) : スラグ中の S 濃度 (%)

T_m : メタルの温度 (°C)

T_s : 固体の温度 (°C)

文 献

- 1) 羽田野道春, 山岡秀行, 山県千里: 鉄と鋼, 62 (1976), S 391
- 2) 田口整司, 槌谷暢男, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 691
- 3) 安野元造, 奥村和男, 河合隆成, 一藤和夫, 槌谷暢男, 田口整司: 鉄と鋼, 68 (1982), S 711
- 4) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 勝田順一郎: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1722
- 5) S. SAKURAI, H. TAKAHASHI and A. SUEMORI: *Ironmaking Steelmaking*, 10 (1983), p. 137
- 6) 徳田昌則, 槌谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 219
- 7) 田口整司, 久保秀穂, 槌谷暢男, 一藤和夫, 岡部俠児: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2303
- 8) 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部俠児: 私信
- 9) 槌谷暢男, 田口整司, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1791