

© 1989 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

高炉レースウェイ計測に基づく Si 移行 挙動の考察

 九島 行正*・内藤 誠章*²・柴田 清*³
 佐藤 裕二*⁴・吉田 均*⁵

Silicon Transfer Estimated by the Raceway Data

 Kosei KUSHIMA, Masaaki NAITO, Kiyoshi SIBATA,
 Hiroji SATO and Hitoshi YOSHIDA

Synopsis:

The mechanism of silicon transfer in the blast furnace was examined through fundamental experiments, chemical analyses of metal and slag drips taken from the end of raceway during operation and measurements of P_{O_2} at the same place.

The (FeO) content in slag averages about 15wt% and oxygen partial pressure P_{O_2} averages 10^{-12} atm at the end of raceway.

These data imply that siliconization reaction via SiO gas from coke ash and slag occurs chiefly in the zone above and below tuyere level, respectively.

Slag-metal reaction occurs chiefly in the zone below tuyere level and desiliconization reaction proceeds until (FeO) content in slag is reduced to about 0.2wt%.

In the hearth, the slag-metal reaction, i.e. $Si + 2(FeO) = SiO_2 + 2Fe$, changes from desiliconization to sili-
 cationization reaction and [Si] content in metal approaches $[Si]_{eq}$ at (FeO)=0.2wt%.

If the [Si] content of dripping metal is more than $[Si]_{eq}$ at (FeO)=0.2wt% or (FeO) content in slag is more than 0.2wt%, siliconization reaction does not occur any more.

The measured [Si] content agrees with the above equilibrium one in many blast furnaces. In some blast furnaces, however, the measured values are lower than the equilibrium ones. It is indicated that hot metal is tapped before the above equilibrium one is reached in these cases.

Key words: blast furnace; silicon transfer; oxygen pressure; equilibrium; thermodynamics; slag; coke ash.

1. 緒 言

高炉内における Si 移行挙動を推定するために、これまでコークス灰分あるいはスラグからの SiO ガス発生、SiO ガスのメタル、スラグへの吸収、スラグ-メタルによる反応などに関して基礎的な研究が行われ¹⁾、各素過程とも Si 移行反応を推定する上で重要と考えられた。

また、高炉内でのメタル中 Si の分布については、高炉休風時に羽口部で採取したメタル分析や東大試験溶鋳炉操業中の炉内試料調査²⁾、高炉解体調査³⁾により、レースウェイ部あるいは羽口レベルよりやや低い位置で、メ

タル中 Si 濃度は 3~5 wt% と最も高く、その位置から離れるにしたがい、Si 濃度は低くなる傾向にあると考えられた。

これらの知見をもとに、高炉内における Si 移行挙動が推定されてきたが、高炉稼働中に採取されたレースウェイ奥近傍のメタル、スラグ分析によると、レースウェイ奥のメタル中 Si 濃度は 1 wt% 以下であり⁴⁾⁵⁾、解体調査や休風時のデータとかなり異なることが明らかとなった。このように、高炉内における Si 移行挙動に関しては稼働中高炉の炉内計測値をもとに再検討すべきことが指摘された。

昭和 60 年 10 月・61 年 4 月・62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 8 月 29 日受付 (Received Aug. 29, 1988)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)製鉄研究センター 工博 (Ironmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*³ 新日本製鉄(株)未来領域研究センター (Future & Frontier Field Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁴ ニッテツ電子(株) (NSC Electron Corp.)

*⁵ 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

さらにスラグ-メタル反応に関しては、これまで $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ の反応⁶⁾ が考えられてきたが、高炉レースウェイ奥に滴下してきたスラグ中には FeO の存在が確認され⁴⁾⁵⁾、また高炉最終スラグ中には 0.2 wt% 程度の FeO が含まれていることから、 $\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$ の脱珪反応および逆反応である加珪反応に関する検討も必要と考えられる。

ここではコークス充填層を滴下する過程でのスラグおよびメタルの反応、スラグ-メタルによる脱珪、加珪反応に関する基礎実験を行うとともに、高炉稼働中の炉内計測、特に、レースウェイ奥近傍のスラグ、メタル分析ならびにコークス、スラグからの SiO 発生量を推定するための酸素分圧の測定を行い、この炉内計測値をもとに、高炉内における Si 移行挙動について検討した。

2. Si 移行反応に関する基礎実験と実炉稼働中の炉内計測データ

2.1 Si 移行反応に関する基礎実験

2.1.1 メタル、スラグのコークス充填層内滴下過程でのメタル中 Si、スラグ中 FeO 濃度の変化

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。メタル、スラグの滴下量はそれぞれ 500 g/回、250 g/回とした。メタルはカーボン飽和鉄、スラグは $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.2$ 、 Al_2O_3 15 wt%、 MgO 10 wt%、 MnO 0.5 wt% で、メタル中 Si 濃度、スラグ中 FeO 濃度は Table 1 のように設定した。

メタルあるいはスラグの単独滴下実験 Run 1~6 の場合、乾コークス層を用い、スラグ、メタル同時滴下実験 Run 7 の場合、スラグで濡れたコークス層を用いた。使用コークス粒度は 10~12 mm または 20 mm、実験温度 1500~1550°C、ガス組成 CO 30%、 N_2 70% で、実験

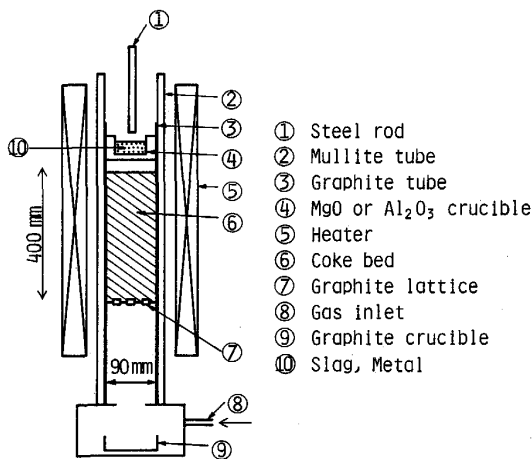


Fig. 1. Experimental apparatus for metal and slag dripping through coke bed.

Table 1. Change of [Si] or (FeO) content in metal or slag dripped through coke bed.

	Initial	Dripped through the coke bed	Residue in the bed	Average residence time (s)
[Si] in metal (wt%)				
Run 1	0.40	0.43	0.69	8
2	1.00	1.30	2.31	8
3	0.03	0.10	0.69	10
7	1.00	1.27	—	5
(FeO) in slag (wt%)				
Run 4	7.92	6.88	0.56	10
5	0.34	0.36	0.36	10
6	8.05	8.00	—	6
7	7.70	4.30	—	15

Run 1~5: Temperature 1550°C Coke size 10~12 mm Run 6,7: Temperature 1500°C Coke size 20 mm Run 7: Metal and slag were dripped at a time and coke was precedingly wetted by slag.

結果を Table 1 に示す。メタル、スラグの充填層内通過に要する時間は平均 5~15 s で、コークス粒度が大きくなると通過時間は短縮されるが、スラグで濡れたコークス層内では、乾コークス層に比べ、通過時間は長くなる。

メタル滴下実験の場合、コークス層通過後のメタル中 Si 濃度は微増にとどまっているが、コークス層内にホールドされたメタル中 Si 濃度はかなり増大した。これは、実験終了後の降温過程でコークス灰分由来の SiO ガスを経由した加珪反応が生じたためと考えられる。

スラグ滴下実験の場合、コークス層通過後のスラグ中 FeO 濃度は初期値に比べ変化量は少ないが、コークス層内残留スラグ中の FeO 濃度は Run 4 において大幅に低下した。しかし、初期 FeO 濃度の低い 0.34 wt% の実験では残留スラグ中 FeO 濃度に変化がなかった。

スラグ、メタル同時滴下実験の場合、FeO 濃度は減少し、メタル中 Si 濃度は増加していた。FeO の減少量が Run 4, 6 よりも多いのは、滴下スラグがあらかじめコークス層内にホールドされていた低 FeO スラグと混合したためと思われる。粒度 20 mm 程度のコークス層内ではスラグとメタルの接触機会が少なく、脱珪反応が生じにくいことを示唆する。

2.1.2 滴下帯ならびに炉床部でのスラグ-メタル反応による Si 移行挙動

Fig. 2 に示した高周波誘導加熱炉（常圧）を用い黒鉛るつぽにメタル、スラグをそれぞれ 200 g 入れ、種々の条件でメタル中の Si 濃度変化を調べた。スラグ組成は塩基度約 1.20~1.30 で、 Al_2O_3 13 wt%、 MgO 7 wt% のスラグを調整した。メタル中初期 Si 濃度は 1.8 wt% と 0.26 wt% の 2 ケースとした。実験は所定温度に到達後、スラグ中に FeO を 7 wt% 添加し、ガスで攪拌することによって開始した。

スラグ中に FeO が無い場合には、温度変化 1650°C

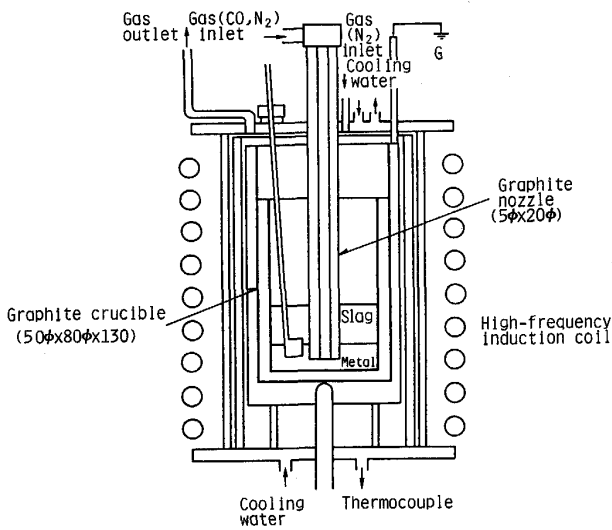


Fig. 2. Experimental apparatus for slag and metal reaction.

~1500°C, P_{CO} 変化 1 atm ~ 0.3 atm, および P_{CO_2} 変化 0 atm ~ 0.1 atm ($P_{CO} = 0.3$ atm) では Si 濃度変化がきわめて少なく, スラグ中に FeO を添加した場合には Si 濃度の低下が見られた. Fig. 3 に一例を示す. 初期 Si 濃度によらずスラグ中 FeO 濃度が高い間は, Si 濃度が低下するが, FeO 濃度が 0.2 wt% 程度まで低下すると逆に Si 濃度の上昇が見られる. しかし, 脱珪反応速度に比べると加珪反応速度は非常に遅い. また, Fig. 3 によれば脱珪前の初期 Si 値が低いものほど, 脱珪から加珪に変わる臨界点の Si 値は低くなる. このことは, スラグ-メタル反応が生じる前のメタル中 Si 濃度を極力低く抑えることができれば, 銑中 Si の低減が期待できることを示唆している.

2.2 高炉稼働中におけるレースウェイ奥のスラグ-メタルサンプリング¹⁾ および酸素分圧 (P_{O_2}) 測定

レースウェイ奥近傍は高炉全体からみれば非常に限定された場所ではあるが, 融着帯から滴下してきたスラグ, メタルの主滴下域と考えられるので, この位置の炉内計測値は羽口レベルを境とした炉内挙動を推定する上で, 有用なデータとなる.

2.2.1 採取スラグ, メタルの組成

試料採取位置は広畑 4 高炉 NO. 7 羽口から, 25A のサンプラーを挿入し, 挿入抵抗が急増して 150 kgf/cm² に達した所であり, 羽口先端からの距離は 1.5~1.7 m で, レースウェイのコークス旋回領域のやや奥と考えられる. 1回の採取量はスラグ, メタルとも 5~15 g であった.

測定期間中の広畑 4 高炉操業データの平均値を Table

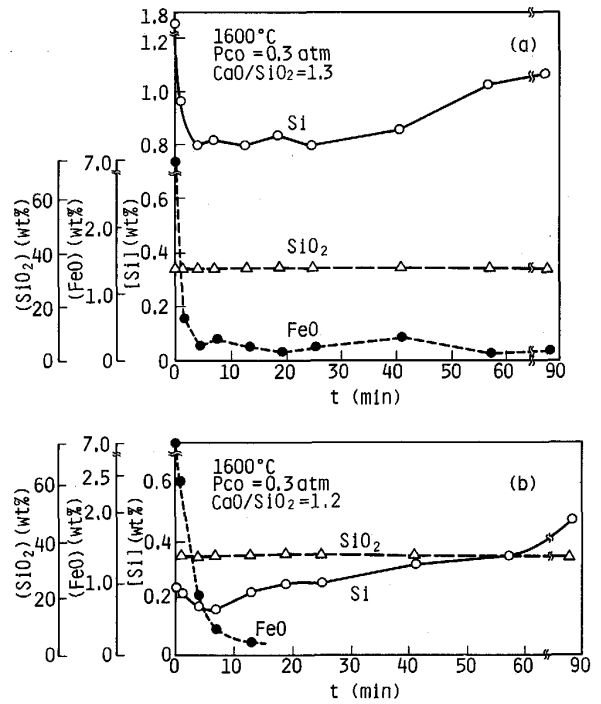


Fig. 3. Slag and metal reaction for silicon transfer.

Table 2. Blast furnace operation data in the period of raceway measurement.

Production rate	(t/m ³ d)	1.927
Fuel rate	(kg/t)	524.9
Blast volume	(Nm ³ /min)	4 750
Blast temperature	(°C)	1 060
Blast humidity	(g/Nm ³)	45.8
Flame temperature	(°C)	2 150
Blast pressure	(gf/cm ² G)	3 763
Hot metal composition	(wt%)	
Si		0.57
C		4.80
Mn		0.46
P		0.095
S		0.019
Hot metal temperature	(°C)	1 539
Slag composition	(wt%)	
CaO		41.20
SiO ₂		34.54
Al ₂ O ₃		14.35
MgO		6.75
FeO		0.21
MnO		0.43
CaO/SiO ₂ (-)		1.19

2 に, 採取スラグ, メタルの分析データを Fig. 4 に示す. また, Fig. 4 には比較として, 同位置で採取された休風中試料データを付記した. 休風中試料と比べると, 操業中に採取したメタルの場合, C 濃度はほぼ等しいが Si 濃度は低く, 1 wt% を超えるものはほとんどなかった. Si 濃度の平均値は 0.57 wt% で出銑 Si 値に近い. スラグ試料の場合, FeO 濃度は 2~50 wt% の広い範囲で変動し, 休風中採取スラグに比べて, 1 桁高い濃度を示し

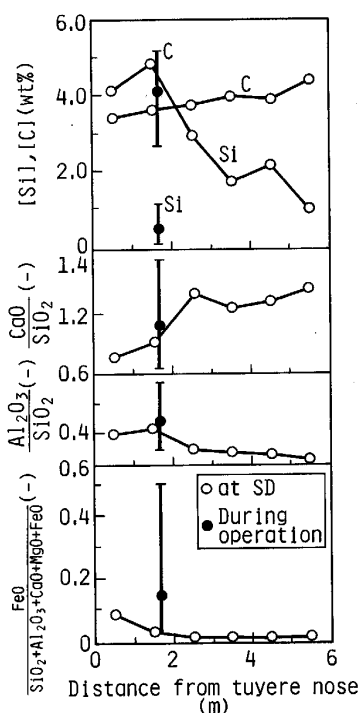


Fig. 4. Slag and metal composition sampled at raceway (SD : Scheduled shut down).

た。MnO 濃度は 1 wt% 前後であった。最終スラグ組成と比べると、FeO 濃度は 1 桁～2 桁高く、MnO 濃度は約 2 倍であった。

2・2・2 レースウェイ近傍における酸素分圧 P_{O_2}

レースウェイ近傍での SiO 発生状況については、酸素分圧 P_{O_2} を測定することにより、おおよそ推定できる。そこで、新しく開発したレースウェイ内酸素分圧測定用プローブを使用し⁴⁾⁷⁾、スラグ、メタル採取位置と同位置のレースウェイ奥における酸素分圧 P_{O_2} を測定した。プローブは①応答性 5 s 以下、② P_{O_2} 測定精度 $\pm 5\%$ 、③小型で、熱衝撃に耐える構造などの特徴を有する。

P_{O_2} 測定時のレースウェイ奥温度は 1600°C 前後である。通常操業時のレースウェイ奥酸素分圧 P_{O_2} は $10^{-9.8} \sim 10^{-14}$ atm の範囲で変動し、平均値は 10^{-12} atm であった。

レースウェイ奥の温度を 1600°C、 $P_{CO} = 1.523$ atm とすれば、(1)式の反応で規定される P_{O_2} は 10^{-15} atm であり、炉内測定値はいずれもこれよりは高い。



塩基度 $CaO/SiO_2 = 1.2$ のスラグに対して、スラグ中 FeO と P_{O_2} との関係を図 5 に示すが、FeO 0.2～20 wt% 程度存在すると、1600°C ではレースウェイ奥 $P_{O_2} = 10^{-10} \sim 10^{-14}$ atm に対応する。高炉レースウェイ

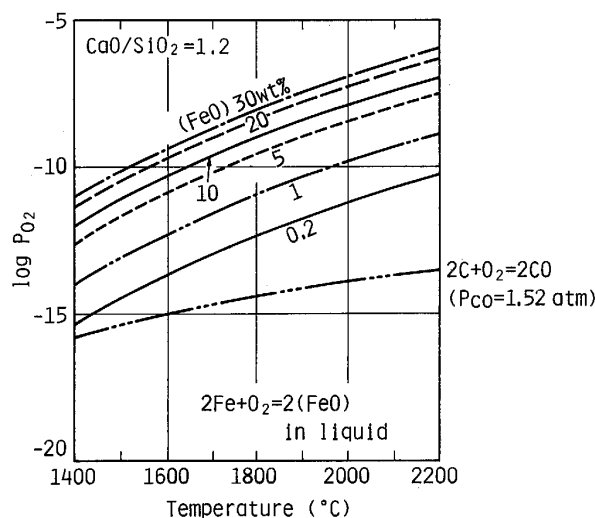


Fig. 5. Relation between oxygen partial pressure P_{O_2} and temperature under various (FeO) content in slag.

イ内ガス濃度測定によれば、送風酸素は羽口前で燃焼し、レースウェイ空間内の奥のほうでは CO_2 濃度が非常に低いこと、高炉内のスラグ、メタルの主流滴下ゾーンはレースウェイ奥近傍であることから判断すると、スラグ中 FeO は武田ら⁵⁾の指摘したように送風酸素により溶融物が酸化生成したものとは考えにくい。通常操業時において P_{O_2} 測定値が(1)式の平衡 P_{O_2} よりも高い値を示す原因は、融着層から滴下してきたスラグ中 FeO 濃度に関係していると思われる。

3. 高炉内における Si 移行挙動

3・1 コークス灰分あるいはスラグから発生した SiO ガス経由の Si 移行

3・1・1 高炉稼働中における SiO ガス発生量と SiO ガス経由の Si 移行メカニズム

融着帯下部から羽口レベルまでの領域では、レースウェイ奥に比べ、スラグ中 FeO 量が多いことから、同領域の酸素分圧 P_{O_2} はレースウェイ奥平均値 $P_{O_2} = 10^{-12}$ atm よりも高い。たとえば、酸素分圧 P_{O_2} を $10^{-12} \sim 10^{-10}$ atm と考え、コークス温度を 1600°C、スラグ温度を 1550°C 程度とすると、この領域で発生する SiO ガスは熱力学的解析により⁴⁾、コークス由来の場合 $P_{SiO} = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ atm 程度、スラグ由来の場合 $P_{SiO} = 10^{-5}$ atm 以下となる。コークス灰分からの SiO ガス発生は酸素分圧 P_{O_2} が低く 1600°C よりも高温域のレースウェイ外周部において最も顕著と考えられる。レースウェイ外周部温度を 1600～1800°C とし、酸素分圧 P_{O_2} を通常操業時の平均値 10^{-12} atm とする

と、最大 $P_{\text{SiO}} = 10^{-1}$ atm の SiO ガスが発生しうる。この SiO ガスは上昇ガス流にのって、融着帯下部から羽口レベル間のコークス充填層に移動するが、上述のように、この領域では $P_{\text{SiO}} = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ atm 程度しか存在し得ないので、大部分はスラグおよびメタル中に吸収される。この P_{SiO} の下で、メタル中に加珪される Si 量は、炉芯側 1550°C の場合、平均 0.2 wt% 程度、レースウェイ奥近傍約 1600°C の場合、平均 0.6~0.7 wt% 程度 (Fig. 6 破線 A 参照) になる。この値はレースウェイ奥で採取されたメタル中平均 Si 値に近い。

一方、スラグの場合、羽口レベルより下部領域では、スラグ中 FeO が減少し、酸素分圧 P_{O_2} が低下するため、スラグからの SiO ガス発生は活発化する。レースウェイ下部のスラグ温度を 1550°C 程度とすると、塩基度 1.0~1.3 のスラグ (Fig. 6 実線 B 参照) からの SiO ガス経路による最大加珪量は酸素分圧 $P_{\text{O}_2} = 10^{-14}$ (炉床部における出銑時の酸素分圧でスラグ中 FeO = 約 0.2 wt% に相当) において約 1 wt% 程度と見積もれる。同様に炉芯を滴下するスラグ温度を 1500~1530°C 程度とすると、最大加珪量は 0.2~0.7 wt% 程度となる。

3.1.2 高炉稼働中と休風中にサンプリングされたメタル中 Si 濃度の差異

Fig. 4 によると、高炉稼働中に採取されたスラグ中 FeO 濃度の平均値は 14.9 wt% であるが、休風中には還元反応の進行によって 2 wt% 以下と一桁低くなる。

このため、酸素分圧 P_{O_2} が低下し、また休風による炉内圧低下も伴って、羽口レベルの高温部からの SiO ガス発生が助長される。Fig. 6 はメタル中 Si 量と温度、

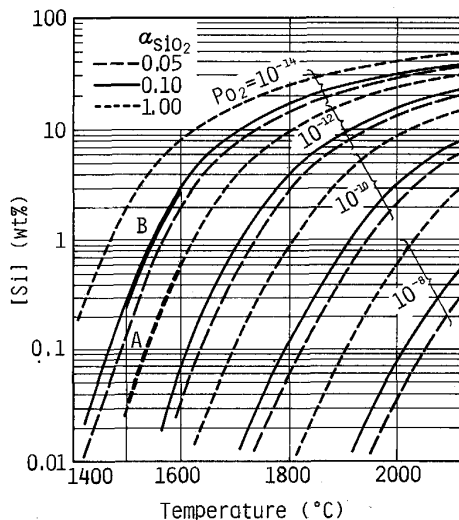


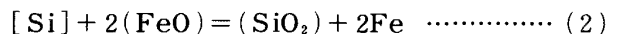
Fig. 6. Relation between [Si] content of hot metal and temperature under various oxygen partial pressure P_{O_2} and (SiO_2) activity in slag.

酸素分圧 P_{O_2} との関係をもとに熱力学的に解析したもので、 SiO_2 活量 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ の曲線はコークス灰分由来、 $a_{\text{SiO}_2} = 0.05 \sim 0.10$ はスラグ由来のものと考えられる。レースウェイ奥温度を 1600°C とすると、通常操業時 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ atm) の場合、メタル中 Si 値は 0.02~0.7 wt% 程度、休風時で例えば、酸素分圧が $10^{-13} \sim 10^{-14}$ atm に低下した場合、2~8 wt% まで加珪される。この推算値は Fig. 4 に示した操業時、休風時のメタル中 Si 値にほぼ対応する。つまり、休風時に採取された試料中の Si 値が操業時に比べて高くなる原因は、スラグ中 FeO の低下による P_{O_2} の低下、休風による炉内圧低下、それに伴う SiO ガスの発生および SiO ガスを介した加珪反応の進行に起因している。

3.2 スラグ-メタルによる脱珪および加珪反応

3.2.1 脱珪および加珪反応機構

Fig. 3 に示した脱珪、加珪反応機構を熱力学的に説明するために、(2)式の反応について、(3)~(4)式に示す熱力学的数値を用い解析した。



$$\Delta G^\circ = -302790 + 107.27 T \quad (\text{J/mol})^8 \quad \dots \quad (3)$$

$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{Fe}}^2}{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{FeO}}^2} = \exp(12.909 + 36436.82/T) \quad \dots \quad (4)$$

ここで、

$$a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} \cdot [\% \text{Si}]$$

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

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} = 0.103 (1873 \text{ K})$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{C})} = 0.18 (1873 \text{ K})$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} = -0.0146 (1843 \text{ K})^9$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} = 34.5 / T + 0.089$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{C})} = 380 / T - 0.023$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} = -940 / T + 0.495^8$$

$$a_{\text{Fe}} = 0.66 (1873 \text{ K})^{10}$$

$$a_{\text{SiO}_2} \doteq 0.20 \sim 0.10 (C/S = 1.0)$$

$$a_{\text{SiO}_2} \doteq 0.07 \sim 0.05 (C/S = 1.3)^8$$

$$a_{\text{FeO}} = (\% \text{FeO}) \cdot \{0.05483 (C/S)^2 - 0.10498 (C/S) + 0.06186\}^{11,12}$$

ここで、(FeO) の活量に関しては (FeO) < 1 wt% のデータが存在しないため、TURKDOGAN らのデータ¹¹⁾ をもとに (FeO) < 1 wt% においてヘンリーの法則が成立すると考え定式化した。解析結果を Fig. 7 に示す。

図中の実線は (2)式の 1600°C における平衡関係を表したもので、スラグ中 SiO_2 の活量が低下するほど、つまりスラグ塩基度の上昇に伴って、平衡ラインは低 Si 側に向かう。プロット ○● は Fig. 3 の実験データを示す。[Si]、(FeO) 濃度がともに高いところでは (2)

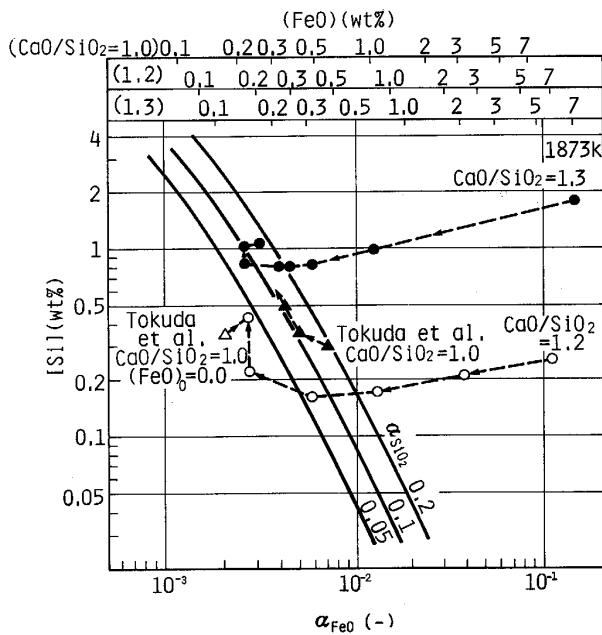
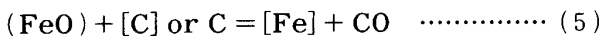


Fig. 7. Thermodynamic analysis for slag and metal reaction $[Si]+2(FeO)=(SiO_2)+2Fe$.

式の脱珪反応と (5) 式による (FeO) の還元反応とが同時に進行するため、(FeO) の急激な減少、[Si] の低下が見られる。脱珪反応は (2) 式の平衡ラインに到達すると終了するが、スラグ中 FeO は引き続き金属中 C あるいはグラファイトるつぼ (高炉内ではコークス) との (5) 式の反応によって還元されるため、スラグ-金属界面の P_{O_2} が低下し (2) 式の反応は加珪側に転ずることになる。



実験ではこの変化の後、加珪反応は進むが (FeO) 濃度に関しては 0.2 wt% 前後ではほぼ一定値をとる。これは、加珪反応によって生成した (FeO) と (5) 式によって消費される (FeO) とがほぼ等しい状態にあることを示唆している。実験データによると、金属中 Si はスラグ中 FeO = 約 0.2 wt% における (2) 式の平衡 [Si] 値レベルまで加珪される。なおスラグ中 FeO = 0.2 wt% は (5) 式で平衡する (FeO) 濃度よりも 1 桁高い。

スラグ中 FeO 濃度 0.2 wt% 以下で (5) 式の反応速度が極端に遅くなる原因は現時点では不明であるが、この濃度を境に CO 気泡の生成状況が異なり反応速度が極端に低下するとの報告がある¹³⁾。徳田ら¹⁴⁾の実験で、FeO を含まないスラグと C 飽和金属を反応させた時に (2) 式の逆反応の加珪反応が進行し、スラグ中 FeO = 0.2~0.3 wt% 程度ではほぼ一定値をとる実験結果もあり、(FeO) < 0.2 wt% 以下では、(5) 式の反応は極端に遅いことを裏付けたものである。

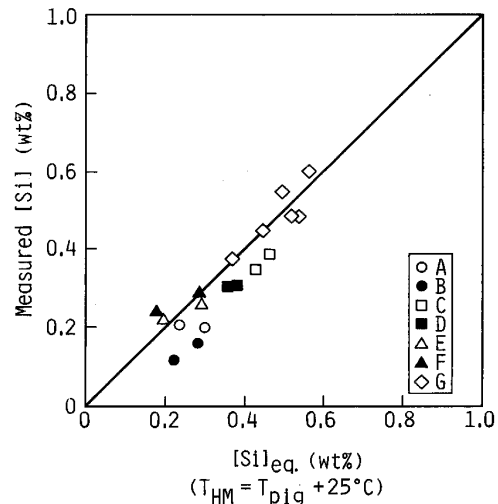


Fig. 8. Relation between measured [Si] content and equilibrium $[Si]_{eq}$ content at (FeO) = 0.2 wt% in slag-metal reaction $[Si] + 2(FeO) = (SiO_2) + 2Fe$.

3.2.2 高炉内における脱珪反応領域

Fig. 3 の実験は、炉内圧レベル、接触状況、スラグ比において実炉条件とは異なるが、スラグ中 FeO の消費反応は高圧になるほど遅くなるため、実炉条件では脱珪から逆反応である加珪反応に転ずるまでに、少なくとも 8 min 以上要する。2.1.1 項のスラグ-金属同時滴下実験結果ならびに 2.2.1 項のレースウェイ奥で採取されたスラグ中 FeO 濃度の分析値から推察すると、コークス粒度 20 mm 以上の羽口レベルより上方では、スラグと金属の接触機会が少なく、スラグ-金属反応量は少ないと考えられる。一方、レースウェイ下方では、小粒コークスの存在¹⁵⁾を考慮して平均コークス粒度を 10~12 mm とした場合、Table 1 によると、スラグ-金属の平均滴下速度は 0.9~2.7 cm/s 程度となるため、例えば、羽口からスラグ浴までの距離が約 3.6 m の高炉 (広畑 4 高炉) では、約 2~7 min 程度でスラグ浴に到達しうる。基礎実験データと比較すると、レースウェイ部からスラグ浴までの領域内は (2) 式の脱珪反応領域と言える。

3.2.3 高炉炉床部におけるスラグ-金属反応

高炉最終スラグの (FeO) 濃度は約 0.2 wt% であることから、3.2.1 項の考察によると、高炉炉床部では少なくとも Si 移行反応は脱珪側ではなく、加珪側に向かっている。そこで、炉床部での平衡到達度を検討するため各高炉の銑中 Si 実績値と (2) 式で (FeO) = 0.2 wt% に設定した時の平衡 Si 値との関係を Fig. 8 に比較した。溶銑温度、スラグ塩基度は Table 3 のとおりで、計算に使用した溶銑温度に関しては、広畑高炉の測定例

Table 3. Data of [Si] content in hot metal, metal temperature and slag component in several blast furnaces.

BF	A		B		C		D		E		F		G					
Tpig (°C)	1508	1499	1506	1497	1531	1525	1516	1512	1515	1500	1497	1511	1545	1538	1533	1534	1526	1514
Fuel rate (kg/t)	489	496	500	507	478	473	476	483	512	515	496	509	525	525	528	530	511	504
Measured [Si]	0.20	0.21	0.16	0.12	0.39	0.35	0.31	0.31	0.26	0.22	0.24	0.29	0.60	0.49	0.49	0.55	0.45	0.38
[Mn]	0.39	0.29	0.42	0.41	0.40	0.39	0.39	0.36	0.31	0.34	0.29	0.28	0.47	0.48	0.43	0.44	0.42	0.35
(SiO ₂)	33.83	33.67	34.11	33.69	34.82	34.83	34.50	34.69	34.22	33.09	32.95	33.54	34.25	34.61	34.63	34.53	34.82	34.40
(Al ₂ O ₃)	13.98	13.47	13.32	12.95	13.08	13.13	12.83	13.10	13.63	13.44	13.08	13.09	14.59	13.83	13.82	14.03	13.58	14.04
(CaO)	42.33	42.86	42.76	43.18	42.18	42.33	42.03	42.23	43.05	42.75	43.43	42.84	41.15	41.69	41.46	41.79	42.61	42.38
(MgO)	6.93	7.02	7.04	7.34	7.43	7.32	7.43	7.33	7.43	8.01	6.45	6.24	7.03	6.85	6.94	6.58	6.08	6.04
(FeO)	0.31	0.29	0.32	0.30	0.18	0.17	0.17	0.17	0.48	0.46	0.25	0.30	0.19	0.19	0.27	0.22	0.20	0.22
(MnO)	0.49	0.42	0.55	0.53	0.27	0.28	0.25	0.29	0.32	0.38	0.41	0.42	0.36	0.38	0.45	0.43	0.40	0.44
CaO/SiO ₂	1.251	1.273	1.254	1.282	1.211	1.215	1.218	1.217	1.258	1.292	1.318	1.277	1.201	1.205	1.197	1.210	1.224	1.232
[Si] _{ep} *	0.30	0.23	0.29	0.22	0.47	0.43	0.39	0.37	0.30	0.20	0.19	0.29	0.57	0.54	0.52	0.50	0.45	0.37

* Equilibrium [Si]_{ep} at Thm and (FeO)=0.2 wt%

を参考とし、測温位置と炉底部との温度差を 25°C と考えて解析した。Fig. 8 によると、実績 Si 値と上記平衡 Si 値とがほぼ対応するデータが多い。ただし、A、C、D 高炉ならびに B 高炉の低 Si 操業時 ([Si] = 0.12 wt%) のように実績 Si 値が平衡 Si 値よりも低い例もあり、スラグ中 FeO が高く、加珪反応に転じていない可能性あるいは加珪反応の進行過程ではあるが、上記平衡 Si 値に到達する前に出銑された可能性を示唆している。

ただし、高炉 G の一部に見られるように燃料比の高いケースなど、羽口～湯溜間に滴下するスラグ中 (FeO) 濃度がすでに 0.2 wt% 近傍で、かつ、メタル中 Si 濃度が上記平衡 Si 値よりも高い場合には、(2) 式の逆反応の加珪反応も進行しにくい状況となり、Si 濃度が変化せず出銑される場合もありうる。

3.3 稼働中高炉における Si 移行量

2.2.1 項のレースウェイ奥メタル分析値と出銑時の Si レベルならびに 3.1、3.2 節で炉内計測値から熱力学的に推定したコークス、スラグからの SiO ガス経由の加珪量をもとに、レースウェイ奥 (Fig. 9 の滴下領域 A) および炉芯 (滴下領域 B) を滴下するメタル中 Si 移行量を Fig. 9 に推定した。

融着帯下面から羽口間では、レースウェイ奥近傍でコークス灰分から発生した SiO ガスが飛来して加珪され、羽口レベルにおいては領域 A の Si 濃度は平均 0.57 wt%，領域 B では 0.2 wt% 程度となる。

羽口から炉床部にかけては、スラグから発生した SiO ガス経由の加珪反応とスラグ-メタルによる脱珪反応が並行して進み、レースウェイ下部の最大 Si レベルは、領域 A で約 1 wt%，領域 B で約 0.2~0.7 wt% と推定される。出銑時の Si レベルを 0.2~0.6 wt% 程度とすると、メタルの主滴下領域 A については脱珪量は 0.4~0.8 wt% 程度あり、この脱珪量はレースウェイ奥を滴下するスラグ中 FeO = 14.9 wt% と出銑時の最終スラ

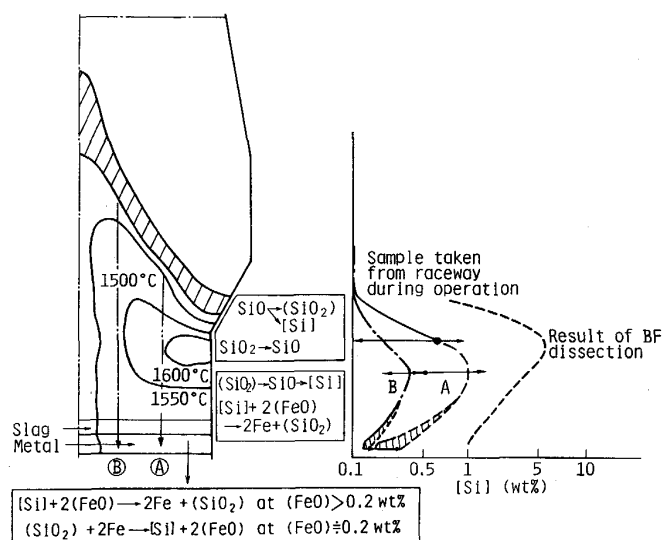


Fig. 9. Estimated behavior of silicon transfer in blast furnace.

グ中 FeO = 0.2 wt% との差の約 15~20% がメタルとの脱珪反応によって消費されたことを意味する。

炉床部においてはスラグ-メタル反応は脱珪から逆反応の加珪反応に転じ、(FeO) = 0.2 wt% の平衡 Si 値まで加珪されるが、低 Si 操業を達成した高炉では平衡に達する前に出銑されていることが 3.2.3 項で示唆された。

Fig. 7 ならびに Fig. 9 より、高炉操業において低 Si 操業を行うためには、SiO ガス経由の加珪反応を極力抑制することにより、スラグ-メタルによる脱珪反応終了時点のメタル中 Si レベルを可能な限り低下させることが重要である。

低 Si 操業のためにしばしば実施されている①融着帯レベルの低下、②羽口からの粉鉱石吹込み⁴⁾⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾は、前者の場合、レースウェイ奥を滴下するスラグ中 FeO の増大により、後者の場合、吹込み粉鉱石によりレースウェイ奥の酸素分圧が上昇するため、SiO ガス経由の

加珪反応量を抑制し、スラグ-メタルによる脱珪反応を促進する方法と言える。

4. 結 言

Si 移行反応に関する基礎実験ならびに操業中の高炉レースウェイ奥で採取した滴下メタル、スラグの分析値、その位置での酸素分圧 P_{O_2} 測定値をもとに、高炉内 Si 移行反応に関して検討を行った。

(1) レースウェイ奥を滴下するメタル中 Si 濃度は 1 wt% 以下で、解体調査や休風時採取メタルの Si 濃度よりも低い。また、レースウェイ奥で採取されたスラグ中 FeO 濃度は 2~50 wt% の範囲で変動し、平均値は約 15 wt% である。同じ場所で測定した酸素分圧 P_{O_2} は $10^{-10} \sim 10^{-14}$ atm の間で変動し、平均値は 10^{-12} atm であった。

(2) 羽口レベルより上の領域ではコークス灰分由来、羽口レベルより下の領域ではスラグ由来の SiO ガスを介した加珪反応が主体である。スラグ-メタル反応に関しては、羽口レベルよりも下の領域で主として生じており、炉床部に至るまでは脱珪反応が支配的である。

(3) 炉床部においては、 $Si + 2(FeO) = SiO_2 + 2Fe$ のスラグ-メタル反応は、脱珪から逆反応の加珪側に転じる。この時の Si 値が (FeO) = 約 0.2 wt% 時の平衡 Si 値よりも高ければ、これ以上反応は進行しないが、上記平衡 Si 値よりも低い場合には、平衡 Si 値を上限として、加珪反応が生じる。

(4) 通常操業時の出銑 Si レベルは上記平衡 Si 値にほぼ等しい。ただし、低 Si を達成している高炉では、平衡 Si 値に達する前に出銑されている可能性がある。

(5) 溶銑中 Si 濃度の低下を達成するには羽口直下のメタル中 Si 値を低減させることが前提で、そのためには、レースウェイ奥近傍の酸素分圧の上昇、スラグ塩基度の上昇を図る必要がある。

文 献

- 1) 徳田昌則: 第 116・117 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 201
- 2) 東京大学生産技術研究所鉄鋼研究室, 試験溶鋳炉第 29 次操業報告書 (1981)
- 3) 佐藤裕二, 杉山 喬, 下村泰人: 鉄と鋼, 69 (1983), S 87
- 4) K. KUSHIMA, M. NAITO, K. SHIBATA, H. YOSHIDA, Y. SATO and M. ICHIDA: 47th Ironmaking Conference of the Iron & Steel Society (ISS) of AIME (1988)
- 5) 武田幹治, 小西行雄, 田口整司, 福武 剛, 加藤治雄, 野村 真: 鉄と鋼, 73 (1987), A13
- 6) 田村健二, 斧 勝也, 西田信彦: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2635
- 7) 九島行正, 柴田 清, 吉田 均, 浜田雅彦, 松岡正雄, 小坂博昭: 鉄と鋼, 71 (1985), S 882
- 8) 第 3 版鉄鋼便覧第 I 巻基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981) [丸善]
- 9) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会, 製鋼反応の推奨平衡値 (1984), p. 261
- 10) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking Vol II (1963)
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI (1953), p. 217
- 12) 内藤誠章, 九島行正, 佐藤裕二, 国友和也: 鉄と鋼, 73 (1987), S 29
- 13) 荻野和己, 原 茂太, 足立 彰, 桑田 寛: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 28
- 14) 佐藤清二, 徳田昌則, 井上博文, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), S 840
- 15) 高炉内現象とその解析 (鉄鋼基礎共同研究会高炉内反応部会編) (1982), p. 42
- 16) 高島暢宏, 田村 栄, 小幡昊志, 皆川俊則, 松本敏行, 武田幹治: 鉄と鋼, 73 (1987), S 785
- 17) 九島行正, 柴田 清, 佐藤裕二, 吉田 均: 鉄と鋼, 72 (1986), S 69