

© 1990 ISIJ

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

# 羽口からのフラックス吹込みによる 高炉低 Si 操業

中島 龍一\*・岸本 純幸\*・堀田 裕久\*  
下村 昭夫\*・石井 邦彦\*・山岡洋次郎\*<sup>2</sup>

## Low Silicon Operation in Blast Furnace with Flux Injection through the Tuyeres

Ryūichi NAKAJIMA, Sumiyuki KISHIMOTO, Hirohisa HOTTA,  
Akio SIMOMURA, Kunihiko ISHII and Yōjiro YAMAOKA

### Synopsis :

For the purpose of decreasing Si content in hot metal by means of flux (CaO, MgO) injection through the blast furnace tuyeres, fundamental experiments and operational tests at Keihin No. 2 blast furnace were carried out. Results obtained are as follows.

(1) The generation rate of SiO gas ( $K'_{SiO}$ ) based on fundamental experiments were formularized as follows.

$$K'_{SiO} = 4.07 \times 10^7 \times \exp(-120 \times 10^3/RT) \times a_{SiO_2}$$

(2) For decreasing Si content in hot metal, MgO flux injection from the tuyeres was proved to be more effective than CaO flux injection. As to the charging method of flux, tuyere injection is most effective followed by top charging with coke and top charging with ore.

(3) The decrease in Si content in hot metal by MgO injection was estimated to be mainly due to the decreased generation rate of SiO gas with decreased activity of SiO<sub>2</sub> in raceway slag, which is formed by the reaction of coke ash and injected MgO flux.

(4) According to magnesite injection of additional 10 kg/t from the tuyeres, Si decreases due to MgO increase in hearth slag and raceway slag were estimated to be 0.009% and 0.045% respectively.

**Key words :** blast furnace; silicon; flux injection; coke ash; MgO; magnesite; SiO gas; SiO<sub>2</sub> activity; raceway slag.

## 1. 緒 言

製鉄-製鋼間のトータルコストミニマムの追求および低 P 鋼を中心とした高級鋼製造のニーズから、溶銑予備処理技術とともに、高炉低 Si 操業技術の開発が、各社盛んに行われてきた。その高炉低 Si 操業技術の一つとして、羽口から粉体を吹き込み溶銑中 Si 濃度（以下銑中 Si と称す）を低下させる、いわゆる羽口粉体吹込み技術が、各所で試みられている<sup>1)~3)</sup>。

従来、高炉内における溶銑中への Si の移行は、主として、スラグ中から発生した SiO ガスを介して進行すると言われており<sup>4)5)</sup>、その SiO ガスの発生は、高温のレースウェイ近傍のスラグにおいて、特に著しいと考えられている。そこで本報告では、まずるつば実験で、コー

クス Ash 組成スラグに CaO, MgO を添加した時の SiO ガス発生に及ぼす効果を基礎的に確認した後、微粉炭とフラックス (CaO, MgO) の混合粉を羽口全数から吹き込むテストを行い、銑中 Si の低減効果の確認およびそのメカニズムについて考察を行った。

## 2. 基礎実験

スラグからの SiO ガス発生については、下尾ら<sup>6)</sup>、海老沢ら<sup>7)</sup>の研究があるが、主に炉床スラグからの SiO ガス発生速度を測定したものである。本実験では、コークス Ash 成分をベースとし、これに CaO, MgO を添加した場合の SiO ガス発生速度を測定し、羽口からのフラックス吹込みの効果を事前に実験的に推定した。

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 8 月 31 日受付 (Received Aug. 31, 1989)

\* NKK 京浜製鉄所 (Keihin Works, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*<sup>2</sup> NKK 鉄鋼技術部 工博 (Iron and Steelmaking Technology Development Department, NKK Corporation)

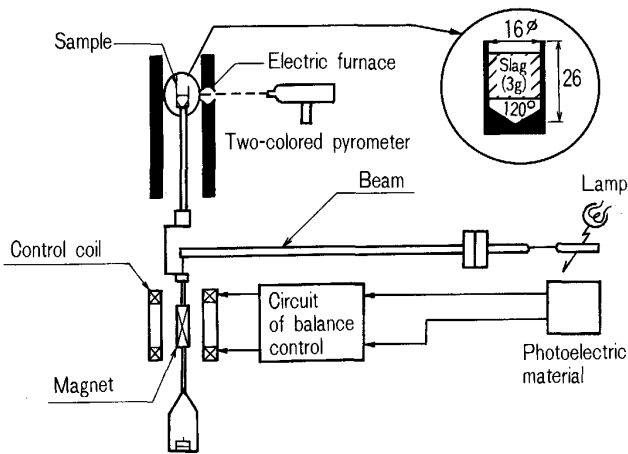


Fig. 1. Schematic drawing of the test apparatus and graphite crucible.

Table 1. Chemical composition of experimental slag.

No.	CaO/SiO <sub>2</sub> (-)	MgO/SiO <sub>2</sub> (-)	Chemical analysis (%)				Liquidus temperature (°C)
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	
1	0	0	65.6	30.5	3.9	0	1720
2		0.4	51.9	24.1	3.1	20.8	1380
3		0.8	43.0	20.0	2.6	34.5	1610
4	0.5	0	50.9	23.7	25.4	0	1450
5		0.4	42.3	19.7	21.1	17.0	1390
6		0.8	36.1	16.8	18.1	29.0	1580
7	1.0	0	40.6	18.9	40.6	0	1360
8		0.4	34.9	16.2	34.9	14.0	1430
9		0.8	30.6	14.2	30.6	24.6	1620

2.1 実験条件

本実験には、Fig. 1 に示す超高温熱天秤(max 2 000°C)を用い、試料は、市販の特級試薬 (CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を目標組成に 3g 配合し、粉砕・混合後、100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で成型した。これを黒鉛るつば内に装入し、雰囲気を Ar 置換し 1 400°C 15 min 保持した後、実験温度まで 30°C/min で再加熱した。実験温度は、羽口先でのコークス温度を考慮し、1 630°C, 1 730°C, 1 830°C の三水準とし、所定温度に到達後、試料の重量減少量の測定を開始した。実験中の Ar 流量は、約 200 cc/min とした。

実験に用いた試料のスラグ組成を Table 1 に示す。試料のスラグ組成は、コークス Ash 成分 (SiO<sub>2</sub> 66%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 31%) をベースとして、これに CaO, MgO を添加して、CaO/SiO<sub>2</sub> = 0~1, MgO/SiO<sub>2</sub> = 0~0.8 の範囲で変化させた。これらのスラグ組成は、実炉でサンプルリングしたレースウェイスラグ組成の変動範囲に対応させたものである。

2.2 実験結果

本実験より得られた重量減少量と反応時間の代表的な

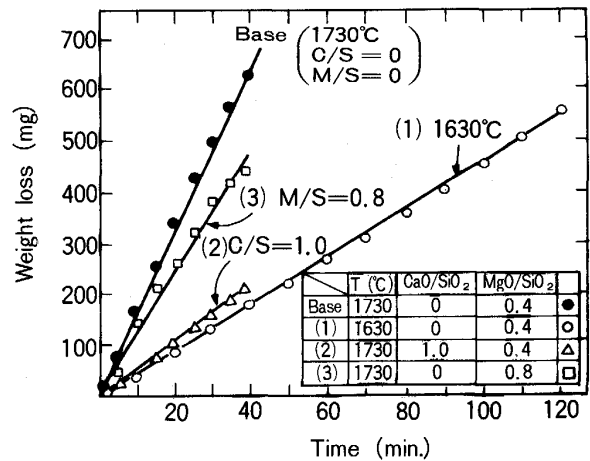
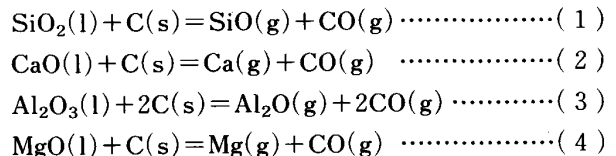


Fig. 2. Examples of experimental results.

関係を Fig. 2 に示す。すべてにおいて、系の重量減少量と反応時間の間には、ほぼ直線関係が成立している。また、その重量減少量は、温度の低下、CaO/SiO<sub>2</sub> および MgO/SiO<sub>2</sub> の増加により、かなり小さくなることが認められた。

本実験より、SiO ガスの発生速度を求めるにあたっては、系の重量減少量が、(1)~(4)式の反応に基づくものと仮定し、化学量論的な関係から得られた(5)~(8)式を用いた。



$$\Delta W_t = \left( \frac{M_{SiO} + M_{CO}}{M_{SiO_2}} \right) \cdot \Delta W_{SiO_2} + \left( \frac{M_{Ca} + M_{CO}}{M_{CaO}} \right) \cdot \Delta W_{CaO} + \left( \frac{M_{Al_2O} + 2M_{CO}}{M_{Al_2O_3}} \right) \cdot \Delta W_{Al_2O_3} + \left( \frac{M_{Mg} + M_{CO}}{M_{MgO}} \right) \cdot \Delta W_{MgO}$$

$$(\% SiO_2)_r \times 10^{-2} = \frac{W_i \cdot (\% SiO_2)_i \times 10^{-2} - \Delta W_{SiO_2}}{W_i - (\Delta W_{SiO_2} + \Delta W_{CaO} + \Delta W_{Al_2O_3} + \Delta W_{MgO})}$$

$$(\% CaO)_r \times 10^{-2} = \frac{W_i \cdot (\% CaO)_i \times 10^{-2} - \Delta W_{CaO}}{W_i - (\Delta W_{SiO_2} + \Delta W_{CaO} + \Delta W_{Al_2O_3} + \Delta W_{MgO})}$$

$$(\% Al_2O_3)_r \times 10^{-2} = \frac{W_i \cdot (\% Al_2O_3)_i \times 10^{-2} - \Delta W_{Al_2O_3}}{W_i - (\Delta W_{SiO_2} + \Delta W_{CaO} + \Delta W_{Al_2O_3} + \Delta W_{MgO})}$$

W<sub>i</sub>: 初期スラグ重量 (mg)

ΔW<sub>i</sub>, ΔW<sub>i</sub>: トータルおよび i 成分の重量減少量 (mg)

$M_i$ :  $i$  成分の分子量 (-)

$(\%i)_i, (\%i)_f$ :  $i$  成分の初期および最終濃度 (%)

すなわち, 測定された全重量および化学組成変化を (5)~(8)式に代入し, これを連立させて解けば, 各成分の重量減少量  $\Delta W_i$  が求まる. なお, CaO と  $Al_2O_3$  の重量減少量 ( $\Delta W_{CaO}, \Delta W_{Al_2O_3}$ ) は, 結果としてほとんどゼロであった.

2.3 考察

次に, 得られた  $\Delta W_{SiO_2}$  を用いて, 見かけの SiO ガス発生速度  $K'_{SiO}$  (mol/cm<sup>2</sup>·s) を求める. なお, (1)式に基づく SiO ガス発生速度は, 海老沢ら<sup>7)</sup> が示しているように, それらの逆反応を無視した(9)式の一次式で表されると仮定した.

$$J_{SiO} = \left( \frac{\Delta W_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \right) \left( \frac{1}{t} \right) = K_{SiO} \cdot a_{SiO_2} A \dots\dots\dots(9)$$

$J_{SiO}$ : SiO ガス発生速度 (mol/s)

$t$ : 反応時間 (s)

$A$ : 平均のスラグ-黒鉛界面積 (cm<sup>2</sup>)

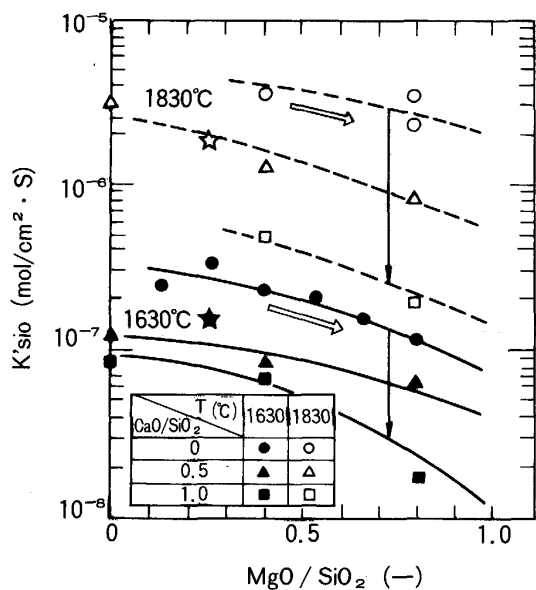
$K_{SiO}$ : SiO ガス発生速度 (mol/cm<sup>2</sup>·s)

$a_{SiO_2}$ : 平均の SiO<sub>2</sub> の活量 (-)

これより, 見かけの SiO ガス発生速度 ( $K'_{SiO}$ ) は, (10)式のように表される.

$$K'_{SiO} = K_{SiO} \cdot a_{SiO_2} = J_{SiO}/A \dots\dots\dots(10)$$

$A$  は実験後, スラグとるつば表面の濡れ面積をノギスで測定して求めた. 以上の方法より求めた  $K'_{SiO}$  と CaO/SiO<sub>2</sub>, MgO/SiO<sub>2</sub>, 実験温度の関係を Fig. 3 に示す. これより, 本実験結果は, 海老沢ら<sup>7)</sup> のそれとほぼ



☆☆: Measured by EBISAWA et al.

Fig. 3. Effect of CaO, MgO and temperature on the apparent generation rate of SiO gas.

一致していること, および温度の低下や CaO/SiO<sub>2</sub>, MgO/SiO<sub>2</sub> の増加により, SiO ガスの発生がかなり抑えられることを定性的に確認した.  $K'_{SiO}$  の温度依存性より求めた見かけの活性化エネルギーは, 約 110 kcal/mol であり, スラグ中 Si-O 結合の切断に要する活性化エネルギー (138 kcal/mol) や橋本ら<sup>8)</sup> の測定結果 (118 kcal/mol) とほぼ等しく, SiO ガス発生速度は (1)式に基づくという仮定は妥当であると考えられる.

次に, 得られた見かけの SiO ガス発生速度 ( $K'_{SiO} = K_{SiO} \cdot a_{SiO_2}$ ) から,  $a_{SiO_2}$  を分離し, SiO ガス発生速度 ( $K_{SiO}$ ) を推定した.  $a_{SiO_2}$  の推定は, 田村ら<sup>9)</sup> によって定式化された(11)式により求めた.

$$a_{SiO_2} = 4.364 \cdot N_{SiO_2}^3 - 0.7552 \cdot N_{SiO_2}^2 \dots\dots\dots(11)$$

$N_{SiO_2}$ : SiO<sub>2</sub> のモル分率 (-)

(11)式より推定した  $a_{SiO_2}$  と  $K'_{SiO}$  の実測値の関係を Fig. 4 に示す. いずれの温度においても,  $K'_{SiO}$  と  $a_{SiO_2}$  の間にはほぼ直線関係が成立しており, 実測プロットを最小二乗法で求めた傾きから,  $K_{SiO}$  を算出した.  $K_{SiO}$  は, アレニウスプロットから, (12)式のように定式化された.

$$K_{SiO} = 4.07 \times 10^7 \times \exp(-120 \times 10^3 / RT) \dots\dots\dots(12)$$

3. 実炉操業試験

3.1 羽口吹込み試験

前述の基礎実験結果に基づいて, 次に, 京浜2高炉において, 羽口全数から微粉炭とフラックスの混合粉の吹込み試験を実施した.

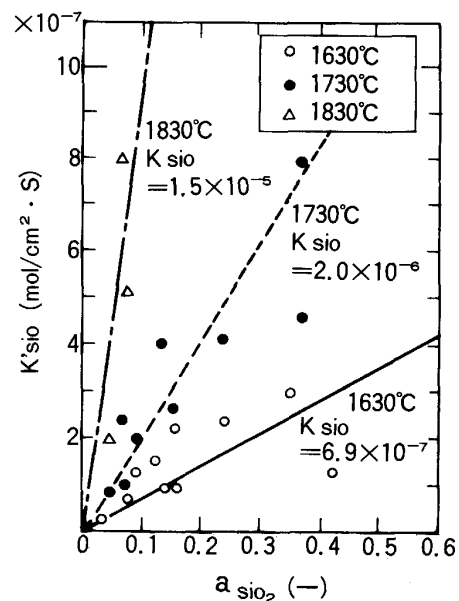


Fig. 4. Relation between the apparent generation rate of SiO gas and SiO<sub>2</sub> activity in the slags.

3.1.1 試験方法

フラックス吹込み試験装置の概要を Fig. 5 に示す。すなわち、タンクローリーで搬入したフラックスは、脱珪受入設備の生石灰ホッパーに圧送し、粉体圧送装置(ロテクター)により、コールピンまで N<sub>2</sub> で気送した後、微粉炭と混合され、ストレージインジェクター、プライマリーインジェクター、羽口を経て、炉内に吹き込まれる。

フラックスとしては、軽焼ドロマイト (CaO-MgO 系)、マグネシアクリンカー (MgO 系)、生石灰 (CaO 系)、マグネサイト (MgO 系) を用いた。その化学成分、粒度、比重を Table 2 に示す。これらは、すべて -0.1 mm 以

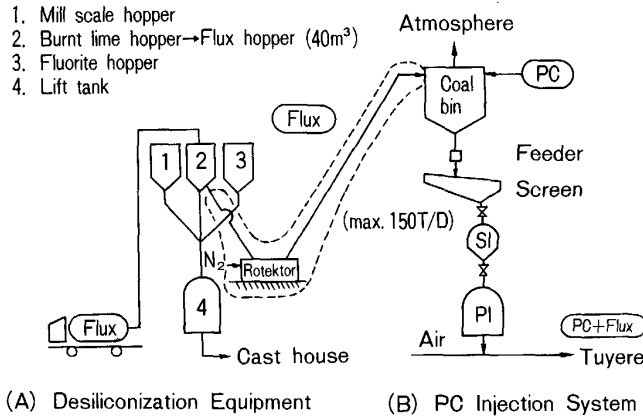


Fig. 5. Schematic drawing of the test apparatus for flux injection from the tuyeres in Keihin No. 2 blast furnace.

Table 2. Chemical and physical properties of the pulverized coal and fluxes used for the test.

Sample	Chemical analysis (%)				Mean diameter (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
	Ig-loss	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>		
Pulverized coal	1.1	0.8	0.1	3.1	61.5	0.6
Burnt dolomite	2.1	63.7	32.3	—	38.4	0.8
MgO clinker	0.7	1.9	88.5	—	40.9	1.6
Burnt lime	3.4	91.8	3.5	—	40.0	0.8
Magnesite	50.2	1.1	45.4	0.7	46.2	1.4
Dolomite	—	35.6	17.2	0.8	—	—
Surpentine	—	0.6	45.5	43.5	—	—

下に粉碎し、水分 1% 以下に乾燥して用いた。

フラックスの平均粒度 (40~45 μm) は、微粉炭のそれ (約 60 μm) に比べて、全般的にやや細かい。MgO 系フラックスの比重は、微粉炭および CaO 系フラックスのそれに比べて、かなり大きく、ほぼ 2 倍である。

3.1.2 試験結果

京浜 2 高炉における試験は、軽焼ドロマイト、マグネシアクリンカー、生石灰、マグネサイトの順で、それぞれ約 5 日間実施した。これらの操業試験結果を Table 3 に示す。また、マグネサイトの羽口吹込み時の高炉操業推移を Fig. 6 に示す。

マグネサイト吹込み前後を通して、炉況的には、スリップもほとんどなく、全く順調に推移した。炉熱的には、マグネサイトの増加によるスラグ比の増加およびマグネサイトの羽口先での分解熱を補償する必要から、結果と

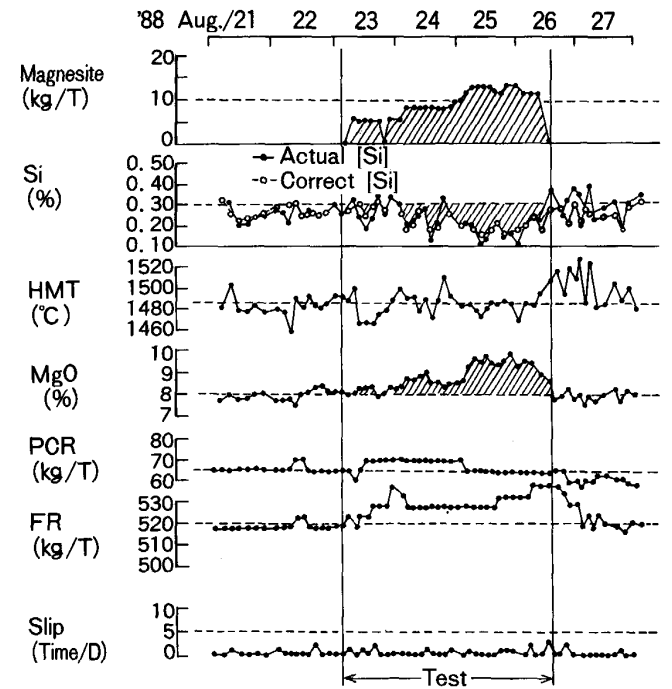


Fig. 6. Operational results of magnesite (MgCO<sub>3</sub>) injection from the tuyeres ('88 Aug. 23~26).

Table 3. Operational results of the flux injection from the tuyeres.

	(1) Burnt dolomite		(2) MgO clinker		(3) Burnt lime		(4) Magnesite	
	Base	Test	Base	Test	Base	Test	Base	Test
Productivity (t/D/m <sup>3</sup> )	2.15	2.18	2.22	2.23	2.17	2.14	2.14	2.16
CR (kg/t)	446	447	454	456	448	442	455	467
PCR (kg/t)	68	69	64	62	71	70	64	60
Si (%)	0.29	0.24	0.30	0.22	0.30	0.38	0.24	0.16
S (%)	0.025	0.024	0.028	0.025	0.021	0.016	0.025	0.024
HMT (°C)	1483	1480	1485	1486	1492	1499	1482	1478
(MgO) (%)	7.0	7.6	7.7	9.1	7.4	7.4	7.9	9.5
Flux (kg/t)	—	9.3	—	8.2	—	4.4	—	15.0

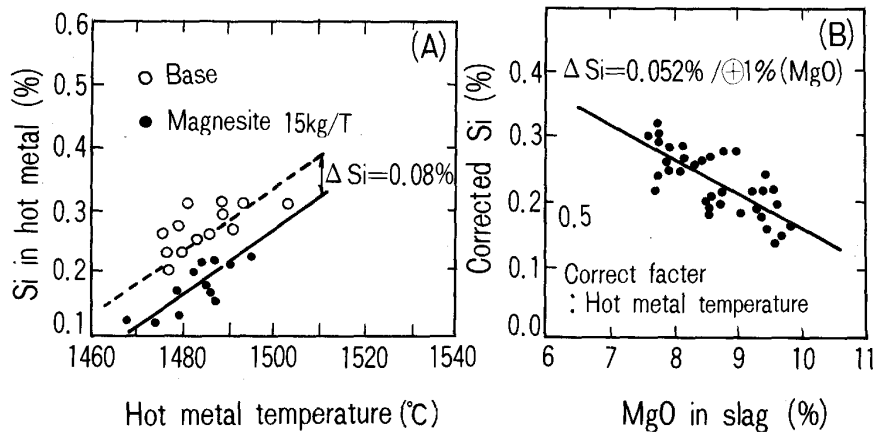


Fig. 7. Effect of hot metal temperature and MgO content in the hearth slag on Si content in the hot metal by magnesite injection from the tuyeres.

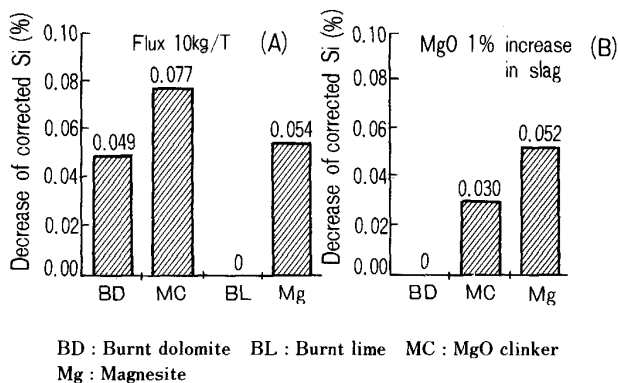


Fig. 8. Decrease in corrected Si content in the hot metal per flux 10 kg/t and MgO 1% increase in the hearth slag by the flux injections from the tuyeres.

して、約 10 kg/t 程度燃料比が上昇した。

また、マグネサイト吹込みの増大とともに、スラグ中 MgO 濃度が上昇、同時に、銑中 Si が大きく低下した。この全期間を通して、径方向のガス流分布パターンは、ほとんど変化しておらず、銑中 Si の低下は、ほぼすべてマグネサイト吹込みによるものと考えられる。マグネサイト吹込み時の銑中 Si は、Fig. 7 に示すように、ベース時に比べて明らかに低下 ( $-0.08\%$ ) しており、溶銑温度補正の Si 濃度で比較しても、スラグ中 MgO 濃度の増加とともに、ほぼ直線的に低下した。次に、フラックス 10 kg/t あたりの溶銑温度補正 Si 低下量 (A) およびスラグ中 MgO 濃度 1% 上昇による溶銑温度補正 Si 低下量 (B) を Fig. 8 に示す。これより、銑中 Si の低下には、CaO 系フラックスより MgO 系フラックスの方が有効であり、スラグ中 MgO 濃度 1% 上昇あたりでは、マグネサイトが最も効果的であることがわかる。なお、MgO 系フラックス吹込み時には、同時にスラグ中 MgO 濃度自体も増加しており、銑中 Si の低下は、羽口からのフラックス吹込みに伴うレースウェイスラグ

中 MgO 濃度の上昇による効果と炉床スラグ中 MgO 濃度の上昇による効果が、複合したものと考えられる。

### 3.2 炉頂装入試験

次に、MgO 系フラックスの羽口吹込みによる銑中 Si の低下が、炉床スラグ中 MgO の上昇によるものか、レースウェイスラグ中 MgO の上昇によるものかを特定するため、各種フラックスの炉頂装入試験を行った。

#### 3.2.1 試験方法

MgO 系フラックスとしては、10~30 mm (平均 16.2 mm) に破碎・整粒したカンラン岩 ( $SiO_2$ -MgO 系)、生ドロマイト (CaO-MgO 系)、マグネサイト (MgO 系) を使用した。炉頂装入は、鉱石と混合する方法およびコークスと混合する方法の 2 とおりの方法で行った。

#### 3.2.2 試験結果

京浜 2 高炉における試験操業結果を Table 4 に示す。各 MgO 系フラックスの炉頂装入試験は、それぞれ 3~5 日間実施した。

マグネサイトの炉頂装入試験前後を通して、炉況的には、順調で全く安定していたが、燃料比は、マグネサイト 20 kg/t あたり、5~9 kg/t 程度上昇した。これは、スラグ比の増加およびマグネサイトの分解熱の補償のためと考えられる。また、マグネサイトの炉頂装入とともに、スラグ中 MgO 濃度が 8~10% まで上昇、同時に、銑中 Si も低下した。その低下割合は、鉱石混合よりもコークス混合の方が、かなり明瞭であった。

Fig. 9 に、各種フラックスの炉頂装入時、フラックス 10 kg/t あたりの溶銑温度補正 Si 低下量 (A) およびスラグ中 MgO 濃度 1% 上昇あたりの溶銑温度補正 Si 低下量 (B) を示す。これより、MgO 系フラックスの炉頂装入によっても、銑中 Si の低下は可能であり、その効果は、鉱石混合よりもコークス混合の方が大きいことが明らかである。これは、コークスと混合することにより、MgO が反応せずに炉下部からレースウェイに降

Table 4. Operational results of the flux chargings with coke or ore from the top.

	(1) Surpentine with ore		(2) Dolomite with ore		(3) Magnesite with ore		(4) Magnesite with coke	
	Base	Test	Base	Test	Base	Test	Base	Test
Productivity (t/D/m <sup>3</sup> )	2.20	2.21	2.18	2.18	2.17	2.18	2.17	2.17
CR (kg/t)	449	443	445	444	455	456	455	454
PCR (kg/t)	72	72	71	73	64	67	64	73
Si (%)	0.30	0.22	0.31	0.28	0.30	0.28	0.30	0.26
S (%)	0.023	0.021	0.021	0.018	0.024	0.022	0.024	0.023
HMT (°C)	1499	1483	1497	1485	1493	1494	1493	1495
(MgO) (%)	7.8	9.1	7.8	9.3	7.8	9.5	7.8	9.8
Flux (kg/t)	—	17.2	—	31.7	—	19.4	—	19.2

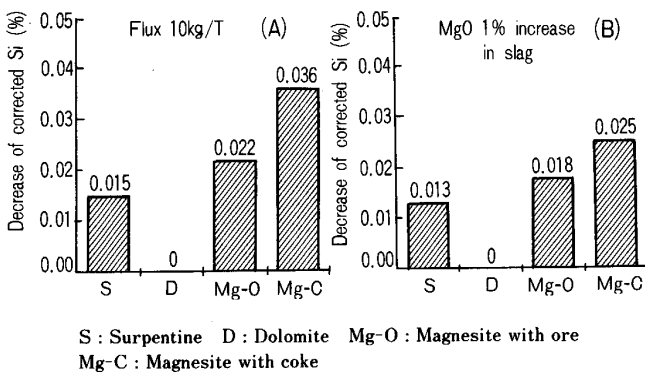


Fig. 9. Decrease in corrected Si content in the hot metal per flux 10 kg/t and MgO 1% increase in the hearth slag by the flux chargings from the top.

下する割合が増加し、レースウェイスラグ中 MgO 濃度が上昇して、SiO ガスの発生をより効果的に抑制するものと推察される。このように、同じ MgO 系フラックスを用いても、その装入方法により、銑中 Si の低減効果は異なっており、以下にその検討を行った。

#### 4. 考 察

銑中 Si 低下のメカニズムを炉床部でのスラグ-メタル反応および SiO ガス経由移行反応に基づいて解析し、おのおのの寄与について検討した。

##### 4.1 炉床スラグ-メタル反応に基づく検討

田村ら<sup>9)</sup>と同様、総括反応式として、(13)式を考え、  

$$\text{SiO}_2(l) + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}(g) \dots\dots\dots (13)$$

$$\Delta G^\circ = 597500 - 397.9 T \text{ (J/mol)}$$

$$K = (a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2) / (a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2)$$

$$= \exp(47.87 - 71.87/T)$$

ここで、 $a_{\text{SiO}_2}$  については、炉床スラグ組成を用いて、(11)式により算出した。CO 分圧 ( $P_{\text{CO}}$ ) については、炉内圧力で近似し、それを送風圧力と等しいとみなして、反応温度 ( $T$ ) は、溶銑温度とスラグ温度の相加平均を用いた。また、 $a_{\text{C}}=1$  とし、 $a_{\text{Si}}$  については、田村ら<sup>9)</sup>の(14)式により推算した。

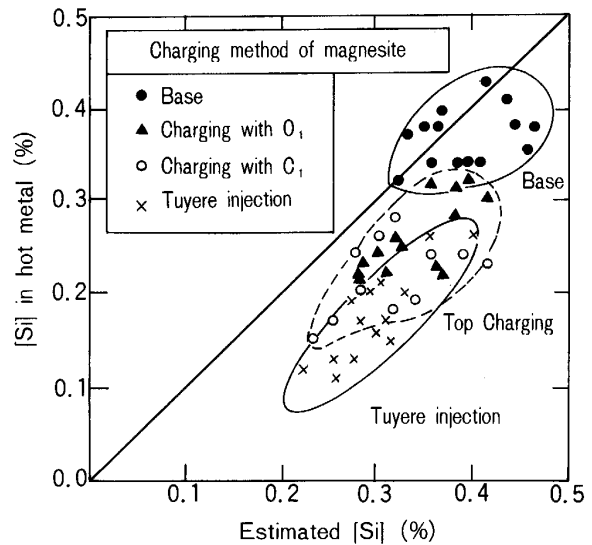


Fig. 10. Comparison of the measured Si content in the hot metal with estimated one from slag-metal reaction at the hearth.

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

$$\log f_{\text{Si}} = (3910/T - 1.77)[\text{Si}] + 0.24[\text{C}] + 0.281[\text{Mn}] \dots\dots\dots (14)$$

上述のスラグ-メタル反応に基づいて推算した銑中 Si の計算値と実績値の比較を Fig. 10 に示す。いずれのケースも、実績 Si 濃度は計算 Si 濃度に比べて、やや低い傾向にあるが、炉頂装入 (鉱石混合、コークス混合)、更に羽口吹込みになるとともに、その差が拡大している。すなわち、羽口吹込みによる銑中 Si の低下は、炉床スラグ-メタル反応からだけでは説明しきれない。

##### 4.2 SiO ガス経由移行反応に基づく検討

マグネサイトの羽口吹込みおよび炉頂装入時に、レースウェイズンデを用いて採取したレースウェイスラグ組成の変化を CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系状態図上にプロットして、Fig. 11 に示す。レースウェイスラグ組成は、コークス Ash と炉床スラグ組成のほぼ中間 (若干 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 寄り) に位置しており、コークス Ash に焼結鉱

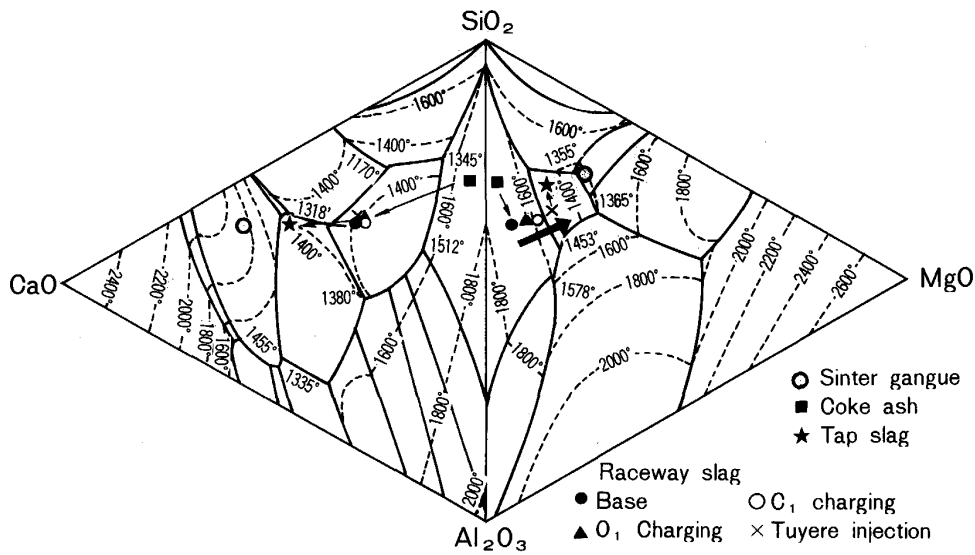
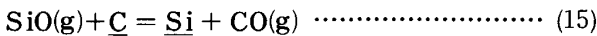


Fig. 11. Effect of the charging methods of magnesite on the assimilation of slag at tuyere level.

の脈石が反応し、徐々に炉床スラグ組成に近づいていくと考えられる。羽口吹込み時のレースウェイスラグ(図中×印)は、ベース時に比べ、高 MgO 側にシフトするとともに、低融点側にシフトしていることから、定性的には、高融点のコークス Ash が、MgO と反応して溶融化するとともに、SiO<sub>2</sub> の活量が低下して、SiO ガスの発生が抑制されたものと推察される。

そこで、総括反応式として、(15)式を考え、樋谷ら<sup>5)</sup>のように、逆反応を無視した速度式に書き換えると、(16)式が得られる。



$$d[\% \text{Si}]/d\theta = k_f \cdot P_{\text{SiO}} \cdot a_M$$

$$[\% \text{Si}] = k_f \cdot P_{\text{SiO}} \cdot a_M \cdot \theta_R \quad (16)$$

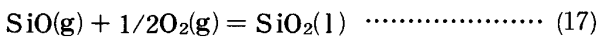
$k_f$ : 反応速度定数 (%・g/cm<sup>2</sup>・min・atm)

$P_{\text{SiO}}$ : SiO ガス分圧 (atm)

$a_M$ : 気液接触面積 (cm<sup>2</sup>/g)

$\theta_R$ : 気液接触時間 (min)

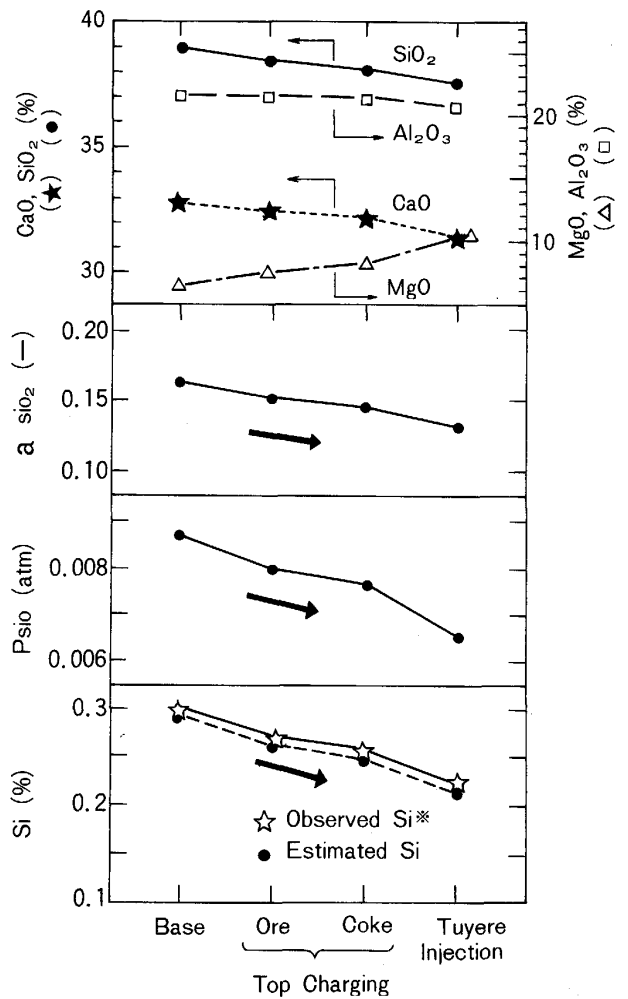
ここで、 $P_{\text{SiO}}$  については、(17)式に示す SiO ガスの酸化反応に基づき算出した。



$$P_{\text{SiO}} = a_{\text{SiO}_2} / (P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot \exp(94514/T - 29.08)) \quad (18)$$

また、 $a_{\text{SiO}_2}$  については、レースウェイスラグ組成を用いて、(11)式により算出した。酸素分圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) については、Bourdard 平衡を仮定して計算し、反応温度 ( $T$ ) は、レースウェイ内コークス温度を想定した。

このようにして、各種テスト時のレースウェイスラグの  $a_{\text{SiO}_2}$ 、 $P_{\text{SiO}}$  および鉄中 Si を推算した結果を、実績値とともに、Fig. 12 に示す。推定 Si と実績 Si は、ほ



Si\* : Si corrected by hot metal temperature  
 T: 1920°K  $P_{\text{O}_2}$ : 1.1~1.3×10<sup>-15</sup> atm

Fig. 12. Comparison of the estimated values of SiO<sub>2</sub> activity, SiO partial pressure and Si in the hot metal with the measured Si\*.

Table 5. Effects of MgO increase in hearth slag and in raceway slag on Si decrease in hot metal.

No.	Test conditions		Si decrease (%)		
	Method	(MgO)	Total	(Hearth slag)	(Raceway slag)
1	Tuyere	Constant	0.045*	—	0.045
2	Tuyere	Increase	0.054*	0.009*	0.045
3	Top (with coke)	Increase	0.036* <sup>2</sup>	0.009* <sup>2</sup>	0.027* <sup>2</sup>
4	Top (with ore)	Increase	0.022	0.009	0.013

Per magnesite 10 kg/t

(Hearth slag): Si decrease by MgO increase in hearth slag calculated from\* (0.009\* = 0.054\* - 0.045\*)

(Raceway slag): Si decrease by MgO increase in raceway slag calculated from\*<sup>2</sup> (0.027\*<sup>2</sup> = 0.036\*<sup>2</sup> - 0.009\*<sup>2</sup>)

ば良い一致を示しており、MgO 系フラックスの羽口吹込みおよび炉頂装入による銑中 Si の低下は、SiO ガスを経由する反応により、ほぼ説明できる。

### 4.3 銑中 Si 低下に及ぼす各反応の寄与

銑中 Si 低下に及ぼすレースウェイスラグ中 MgO 濃度の上昇の効果と炉床スラグ中 MgO 濃度の上昇の効果とを分離するため、実炉での操業試験により、スラグ中 MgO 濃度一定下での銑中 Si の変化を調査した。

その結果を含めて、マグネサイトの羽口吹込み（炉床スラグ中 MgO 濃度一定および上乘せ）時および炉頂装入時の、マグネサイト 10 kg/t あたりの溶銑温度補正した銑中 Si 低下量を Table 5 に示す。

これより、同じマグネサイトの羽口吹込みでも、炉床スラグ中 MgO 濃度一定の場合（補正 Si 低下量、-0.045%）と上乘せした場合（同、-0.054%）では、銑中 Si 低減効果は異なっており、炉床スラグ中 MgO 上乘せの場合の方がより効果的である。また、高炉にマグネサイト 10 kg/t 増配した場合、その効果は、羽口吹込みが最大（同、-0.054%）であり、コークス混合の炉頂装入（同、-0.036%）、鉍石混合の炉頂装入（同、-0.022%）の順に低下している。これは、炉床スラグ中 MgO 濃度の上昇による効果（同、-0.009%）は同一であるが、装入方法の違いによるレースウェイスラグ中 MgO 濃度の上昇幅の違いによるものと考えられる。

## 5. 結 言

高炉羽口からのフラックス (CaO, MgO) 吹込みによる銑中 Si の低減について、るつば実験および京浜 2

高炉での羽口吹込み・炉頂装入試験を行い、以下のような知見を得た。

(1) るつば実験における SiO ガス発生速度 ( $K'_{SiO}$ ) は、以下のように定式化された。

$$K'_{SiO} = 4.07 \times 10^7 \times \exp(-120 \times 10^3 / RT) \times a_{SiO_2}$$

(2) 銑中 Si の低下には、CaO 系より MgO 系フラックスの方がより効果的である。また、その投入方法は、羽口吹込みが最も効果的であり、コークス混合の炉頂装入、鉍石混合の炉頂装入の順で、効果が低下していく。

(3) MgO 系フラックスによる銑中 Si の低下のメカニズムは、主にレースウェイスラグ中 MgO 濃度が上昇して、SiO<sub>2</sub> の活量が低下することにより、SiO ガスの発生が抑制されたためと考えられる。

(4) 羽口からのマグネサイト 10 kg/t の上乘せ吹込みにより、レースウェイスラグ中 MgO 濃度の上昇による銑中 Si 低下量は、0.045% と推定される。また、その時の炉床スラグ中 MgO 濃度の上昇によるそれは、0.009% と推定される。

本技術は、高炉出銑時点での銑中 Si を低下させる有力な手段であることがわかった。これまで提案されている種々の低 Si 化手段と併用することにより、鑄床における脱珪操作を不要としうる可能性を有する。今後経済性評価を踏まえて、実用化を検討していきたい。

## 文 献

- 1) 武田幹治, 田口整司, 浜田尚夫, 高島暢宏, 加藤治雄, 田村 栄: 鉄と鋼, **73** (1987), S 786
- 2) 中島龍一, 岸本純幸, 山口 篤, 堀田裕久, 下村昭夫, 石井邦彦: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1066
- 3) 下田良雄, 佐藤和明, 大西守孝, 小松周作, 山縣千里, 横井 毅: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 95
- 4) 徳田昌則, 槌谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 219
- 5) 槌谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1927
- 6) 下尾聡夫, 柴田芳隆, 木村 弘: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1231
- 7) 海老沢幸弘, 徳田昌則, 大谷正康: 高炉内現象とその解析 (鉄鋼基礎共同研究会高炉反応部会編) (1982), p. 227
- 8) 橋本雅裕, 徳田昌則, 大谷正康, 川原業三: 鉄と鋼, **67** (1980), S 67
- 9) 田村健二, 斧 勝也, 西田信直: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2635