

論文

669.162.275.2:669.046.584:620.186 戸畑第1高炉におけるスラグの組成変化*

佐々木 稔**・中 沢 孝 夫**

Change of the Slag Composition in Tobata No 1 BF

Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA

Synopsis:

Chemical and mineral composition of samples taken from the peripheral region of the blast furnace at the belly, bosh and tuyere level was examined. In the small lumps from the belly, three kinds of primary slag were found, which were considered to correspond to $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, coexisting with the spinel, $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$, in molten state. Bosh slag which remained in or separated from metallic iron granules consisted only of the $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. Most of the belly and bosh slags had greater amount of K_2O , Al_2O_3 and SiO_2 than the final slag. The role of minor constituents in ascending gas, i.e. vapors of potassium cyanide and silicon mono-oxide and dusts of some aluminum compounds, is discussed in relation to the process of primary slag formation.

(Received June 28, 1968)

1. 緒 言

高炉内のスラグ生成反応の解明を目的として、実際に操業している大型の高炉のいろいろなレベルから炉内容物を直接採取しその組成を調べる鉱物化学的な研究が、ソ連を中心にこれまでかなり多く行なわれている^{1)~3)}。さらに、わが国においてもそうした研究の結果が、最近報告されるようになってきた。そして、生鉱石を使用した場合に生成するいろいろな組成の初期および中間スラグ、自溶性焼結鉱を使つたときにできる排滓の組成に近い初期スラグ、あるいは炉内で循環するアルカリのスラグ生成におよぼす影響などの問題が次第に明らかにされつつある。

さて、昭和41年7月、戸畑第1高炉吹き止め前の休風時に採取された炉内容物の中の、さまざまな粒塊の化学組成、鉱物組成ならびに組織を調べて分類したところ、これまでまったく知られていない機構で生成したと思われるいく種かの初期スラグを多量に伴っているのが見いだされた。そして、これは高炉内下部における SiO_2 , Al_2O_3 などの成分の還元揮発なしには起こりえないものと考えられた。以下に、この研究の結果について報告する。

2. 実験試料および方法

戸畑第1高炉は、炉内容積 1603m^3 、炉床径 8.7m で休風前には転炉用銑を吹いていたものである。休風直前の操業状況は、Table 1 および 2 に示すとおりである。吹き止め前であるため操業速度を下げており、通常の操

Table 1. Condition and result of the blast furnace operation.

Condition and result		Period	
		1966	
		7.24	7.25
Blast volume,	Nm^3/min	2350	2350
Blast pressure,	g/cm^2	965	959
Blast temperature,	$^{\circ}\text{C}$	600	600
Moisture in blast,	g/Nm^3	30.7	33.5
Top gas temperature,	$^{\circ}\text{C}$	290	321
Number of charging,	ch/day	118	119
Slag basicity,	$(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$	1.25	1.22
Number of hanging,	times/day	0	0
Coke rate		0.642	0.623
Iron production,	t/day	1837	1892
Si in iron,	%	0.61	0.60
S in iron,	%	0.034	0.039

* 昭和42年10月 本会講演大会にて発表

昭和43年6月28日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

Table 2. Chemical composition of the raw materials.

Material	Weight of charged material (kg/ch)	Chemical component (%)						
		T.Fe	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S
Sinter	14550~15050	56.42	8.89	9.44	0.88	2.68	6.31	0.016
Goa	800	57.81	0.36	0.09	0.11	6.50	2.67	0.031
Chilli	3050~3850	64.35	9.64	0.64	0.61	1.03	4.82	0.088
Swaziland	4450	65.05	0.09	0.07	trace	2.52	3.59	0.022
Dungun	1700~3200	62.08	5.41	0.19	0.25	2.52	3.28	0.060
Manganese ore	200~400	18.43		1.40	0.45	4.73	10.34	0.008
Lime stone	900~1000	0.10		54.77	0.71	0.52	0.18	
Coke	10000	0.46	F.C 89.01	0.47	0.13	3.16	4.90	0.600

業条件に比べて送風温度が低く、また coke rate がやや高くなっている。装入鉄鉱石中の焼結鉱の割合は60%前後である。

実験試料は、休風3~4 hr後に炉腹、朝顔および羽口の各部において、炉壁に近い部分の炉内容物を掻き出したものである。採取した試料からは0.5~1 kg程度を偏析が起こらないように分割し、それについて粒塊の外観的特徴にもとづく分類を行なった。それぞれの粒塊の組成と組織は、化学分析、X線回折分析、顕微鏡観察、X線マイクロアナリシスによつて決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 分類の基本型と分類結果

採取した炉内容物中の粒塊の分類の基本型は、次の10種である。

- 鉄鉱石(焼結鉱および生鉱石)粒塊
- FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃系 spinel を主体とする粒塊
- 金属鉄粒塊(炉腹部および羽口部)
- 中空型金属鉄粒塊(朝顔部)
- 多孔質型 “ (“)
- 緊密型 “ (“)
- 混合型 “ (“)
- スラグ質粒塊
- コークスおよびコークス灰化物粒塊
- 耐火物(シャモット煉瓦破片ならびにその変質物)

この中のいくつかの粒塊の、外観あるいは断面の巨視的組織を、Photo. 1 に示した。なお、代表的粒塊の組成と顕微鏡組織については、次節で述べることにする。

分類結果は一括して Table 3 に示したが、装入鉄鉱石に由来するものとしては、炉腹部では spinel 型粒塊が多く、朝顔部では金属鉄粒塊がほとんどを占めている。朝顔部においてスラグ質粒塊が少量しか見いだされないのは、休風時に流動性のよいスラグ融液の大半が下方に流れ去ってしまったためと推定される。このような面から

Table 3. Classifying results of the samples.

Sample Type of granule	Level*		
	Belly	Bosh	Tuyere
Iron ore	3.7%	0.5%	— %
Spinel	46.6	1.6	—
Metallic iron	13.4	—	79.4
Metallic iron (empty)	—	29.4	—
“ (porous)	—	15.9	—
“ (compact)	—	9.1	—
“ (mix)	—	22.6	—
Slag	—	3.9	17.6
Coke and coke ash	14.1	16.3	3.7
Firebrick	22.2	0.7	—
Sum	100.0	100.0	100.0

* Distance from tuyere level

Belly level; 1600mm

Bosh level; 3000mm

いつても、また炉内容物の採取方法から考えても、ここに示される分類結果から各種粒塊の生成に関する定量的な考察を行なうことは正しくないと思われる。

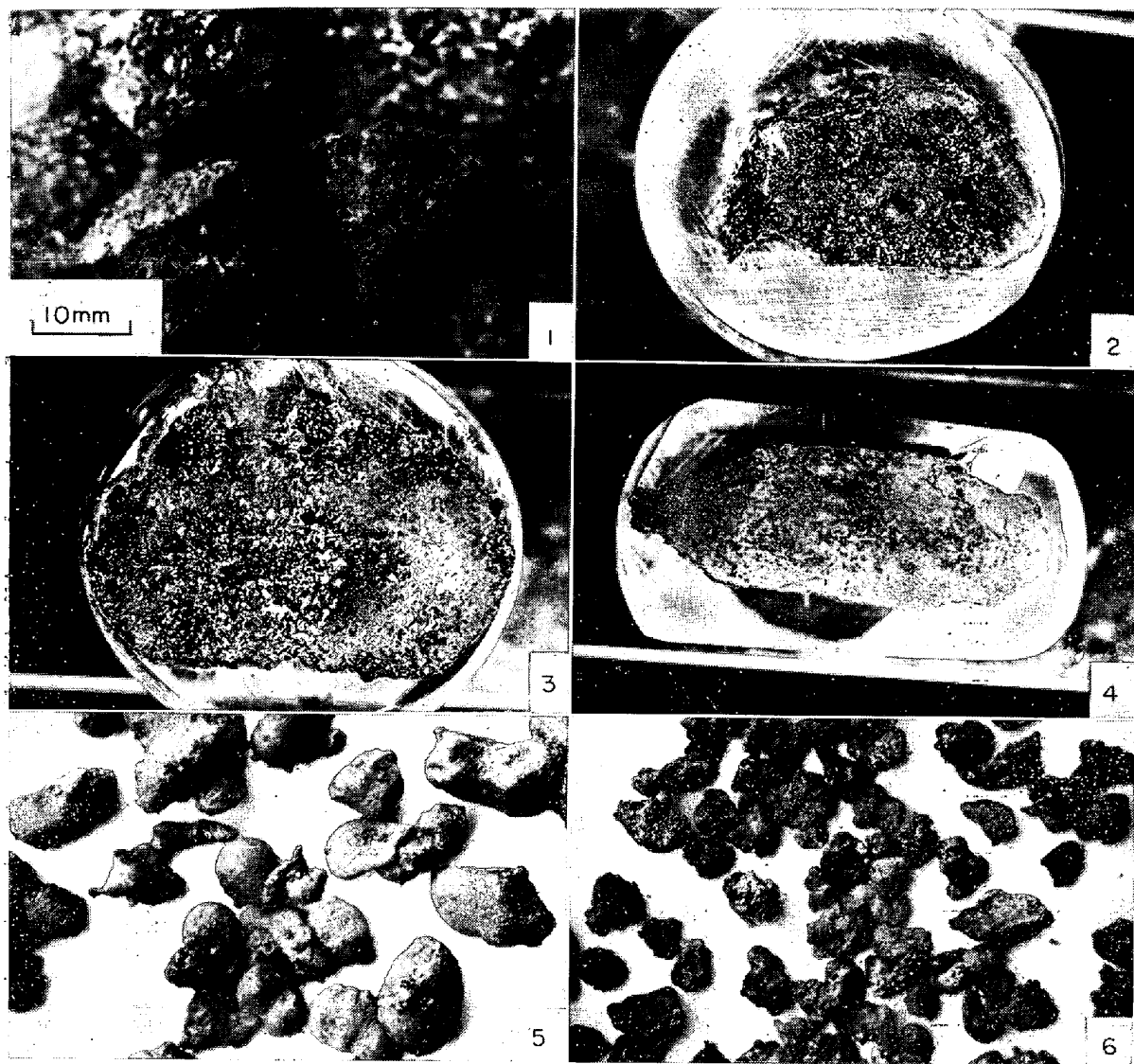
3.2 代表的粒塊の組成と組織

各種の粒塊の中から代表的なもの 14 種を選び出し、それぞれの組成と組織を調べた。化学組成は Table 4 に X線回折結果はそのいくつかを Table 5 に示した。

3.2.1 Spinel 型粒塊

炉腹部で見いだされた4種の spinel 型粒塊について説明する。

Spinel (I) 粒塊は、Table 4 に示されるように、FeO, SiO₂, Al₂O₃ の高いものである。Photo. 2(1) の顕微鏡写真では、正八面体形鉱物の明りような断面を示す大粒子が見られるが、その多くは一種の累帯構造を呈しており、内部は反射暗灰色、周辺部は灰色である。X線回折で hercynite (FeO·Al₂O₃) と magnetite が同定されているので、粒子の内部は前者、周辺部は後者になっていると考えられる。もちろん、この magnetite は、Fig. 1 の Fe₂O₃-FeO-Al₂O₃ 系状態図⁷⁾に見られるように、FeO·Al₂O₃-Fe₃O₄ 固溶体に若干の Fe₂O₃ を固溶した



1) Spinel granule-belly, 2) Empty type of metallic gr.-bosh, 3) Porous type of metallic gr.-bosh, 4) Compact type of metallic gr.-bosh, 5) Metallic gr.-tuyere, 6) Slag gr.-tuyere

Photo. 1. External or cross-sectional appearance of granules taken from various parts of blast furnace.

spinel 型化合物の可能性もある。粒子のこのような複合構造は、粒塊中にあつた hercynite 粒子と magnetite 粒子が発生したスラグ融液によつて1つの系に結びつけられ、その結果 magnetite が融液に溶解して hercynite 粒子の周辺から hercynite-magnetite 固溶体を生成したことにより、でき上がったものと思われる。

スラグマトリックスには fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) が多く存在するが、長く伸びた結晶の状態から、これらの fayalite 粒子は急速に冷却される融液から晶出したと考えられる。したがつて、この粒塊内にもともとあつたスラグ融液は、少量の Al_2O_3 を含む $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系のものと推定される。

なお、Photo. 3 には代表的組織の XMA 走査像を示したが、Al が複合粒子の内部に多い様子がよくわかる。

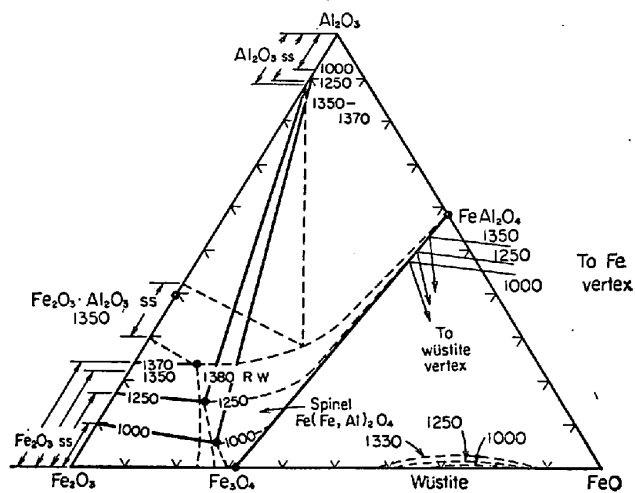


Fig. 1. System of $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Table 4. Chemical composition of typical granules.

No	Sample		Chemical component (%)											Mineral composition (by XD analysis)
	Level	Type of granule	T. Fe	M. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S	C	
1	Belly	Spinel (I)	45.52	0.64	53.14	14.28	11.73	0.60	0.24	0.25	0.07	0.008	0.16	Magnetite*, hercynite, fayalite
2	"	Spinel (II)	41.19	<0.01	28.28	12.76	8.54	4.19	0.94	3.17	0.69	0.088	0.46	Magnetite*, hercynite, kalsilite, unknown phase
3	"	Spinel (III)	43.06	<0.01	40.05	4.74	29.54	0.57	0.26	2.53	0.40	0.033	0.24	ibid
4	"	Spinel (IV)	48.36	1.34	53.86	7.64	25.35	3.39	0.39	5.12	0.13	0.170	0.48	Wüstite, hercynite, kalsilite, unknown phase
5	"	Metallic iron	71.93	50.40	17.87	4.44	4.63	1.66	0.35	1.82	0.13	0.520	0.23	ibid
6	Bosh	Metallic iron (empty)	79.36	66.49	9.37	4.93	3.92	1.38	0.36	1.61	0.13	0.088	1.35	ibid
7	"	Metallic iron (porous)	82.94	69.56	9.22	3.02	0.99	1.28	0.70	2.53	1.15	0.081	0.72	Wüstite, kalsilite, melilite, unknown phase
8	"	Metallic iron (compact-I)	82.83	76.93	5.41	1.69	0.72	1.16	0.42	0.96	0.26	0.085	5.79	Wüstite, hercynite, kalsilite, unknown phase
9	"	Metallic iron (compact-II)	87.54	77.13	11.71	2.44	0.98	1.49	0.27	2.51	0.50	0.110	3.27	Wüstite, kalsilite, melilite, unknown phase
10	"	Slag rich in hercynite	54.21	46.95	6.77	12.08	16.45	6.53	1.31	4.17	1.67	—	—	Hercynite, kalsilite, melilite, unknown phase
11	"	Slag rich in melilite	4.07	—	—	22.80	10.27	28.98	2.14	8.51	4.31	—	—	Melilite, kalsilite, unknown phase
12	"	Ash of coke	1.97	—	—	29.85	25.00	1.02	0.38	12.00	5.19	—	12.12	
13	Tuyere	Slag	27.65	24.16	3.60	20.95	8.26	8.86	1.43	4.10	0.10	1.210	8.18	Melilite, graphite carbon, unknown phase
14	"	Metallic iron	93.05	91.86	1.44	1.80	**					0.30	3.85	
15	Hearth	Discharged slag	0.50	—	—	29.17	16.31	42.00	5.41			1.02		Melilite

* Spinel of FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃ system

** Total Si

Ca はスラグマトリックスに部分的に含まれているにすぎず、またKは background 程度しか検出されていない。これらの事実は、化学分析値とよく一致している。

Spinel (II) 粒塊は、spinel (I) 粒塊に比べ、FeO が低く、CaO および K₂O が高い。そして、fayalite に代わって kalsilite (K₂O·Al₂O₃·2SiO₂) が含まれている。Photo. 2 (2) では均一化のかなり進んだ hercynite-magnetite 固溶体が見られるが、スラグマトリックスは微結晶から成っていて、顕微鏡下では kalsilite は確認することができない。カルシウム鉱物も見い出せないが X線回折で不明の回折線がそれに対応するのかもしれない。もとのスラグ融液の組成は、CaO-K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系と考えられる。

Spinel (III), (IV) 粒塊は、Al₂O₃ だけが異常に高く、他のスラグ成分の少ないものである。いずれも多量の hercynite 粒子と少量の wüstite 粒子を含んでいる。しかし、前者では一部に magnetite がかなり偏在するのが

見られた。粒塊内に生成したスラグ融液は、spinel (III) 粒塊では K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系、spinel (IV) 粒塊では CaO-K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系と推定される。

さて、初期スラグにアルカリを含むもののあることはすでに知られているが、このように Al₂O₃ 分の高い粒塊を見出した例はこれまで報告されていない。Al₂O₃ の多くは高炉内で装入鉄鉱石に付加されたものと思われるがこれについては次節で改めて考察したい。

ここで、4 種の spinel 粒塊の起源を検討すると、spinel (I) および (III) 粒塊は CaO が少ないので生鉱石に spinel (II) および (IV) 粒塊はそれが多いので焼結鉱に由来すると考えられる。そして、粒塊内に生成したスラグ融液の組成は、spinel (I) 粒塊では FeO-Al₂O₃-SiO₂ 系、spinel (III) 粒塊では K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系、spinel (II) および (IV) 粒塊では CaO-K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系であつて、この戸畑第 1 高炉では、炉腹部において少なくとも 3 種の初期スラグが生成していたことが明らかである。

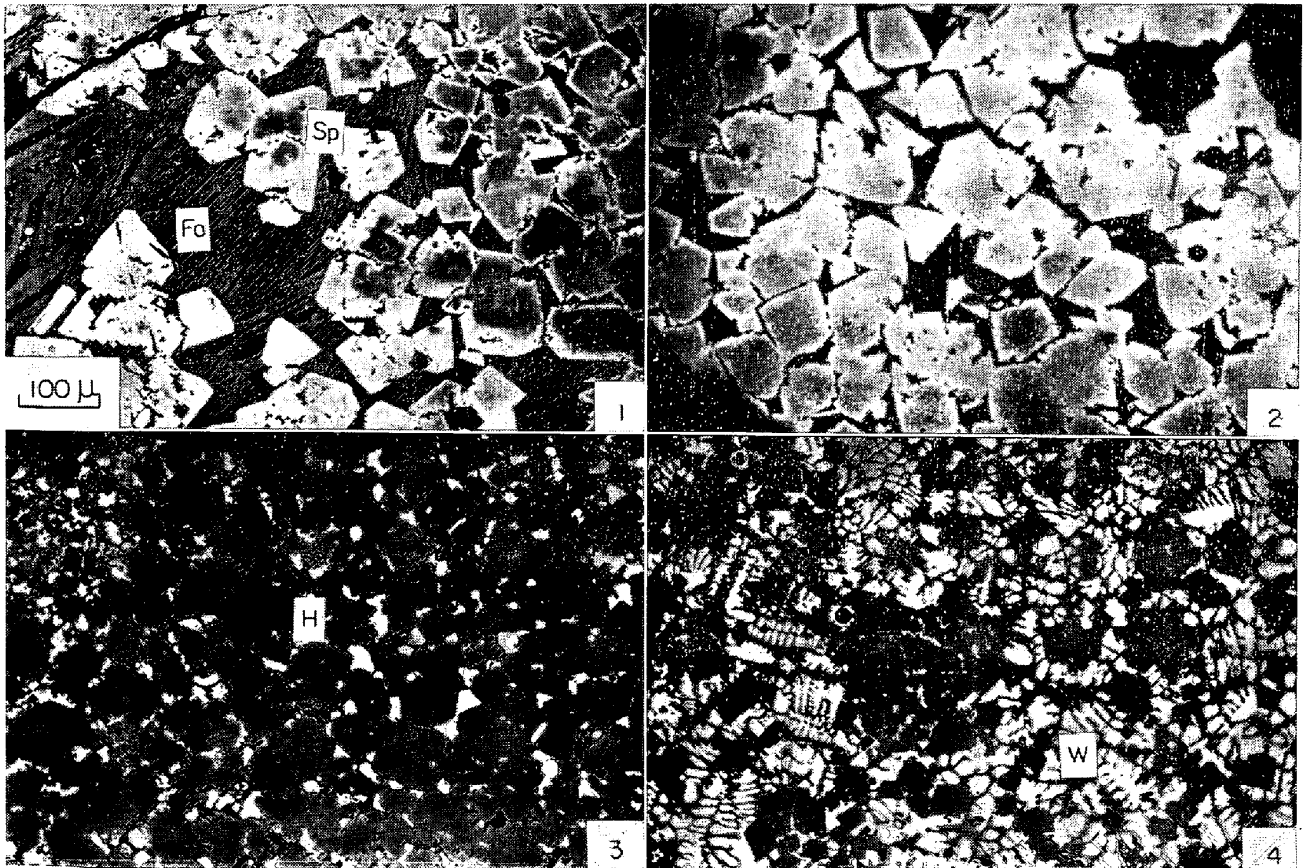
Table 5. Result of X-ray diffraction analysis*.

1			2			3			4		
Belly spinel (I)			Bosh metallic iron (porous*)			Bosh slag rich in melilite*			Tuyere, slag*		
d (Å)	I	Ident	d (Å)	I	Ident	d (Å)	I	Ident	d (Å)	I	Ident
4.50	m		4.41			4.23	w b	Me	5.12	m	
4.33	s	K	~4.33	w b	K	3.97	w	K	3.72	m	Me
3.98	v s	K	3.72	w	Me	3.70	s	Me	3.34	w	C
3.12	v s	K	3.12	s	K	3.11			3.21	m	
2.98	m	M	3.09	w	Me	~3.07	s b	Me, K	3.07	m b	Me, X
2.89	w b		2.86	m	Me	2.86	s	Me	2.85	v s	Me
2.83	w		2.82	w		2.79	w		2.53	s	Me, X
2.69	m		2.79	m		2.74	m		2.40	m	Me
2.60	s		2.74	s		2.67	w b		2.30	m	Me
2.58	v s	K	2.70	v s		2.58	w b	K	2.04	m	Me
2.53	s	M	2.62	w b		2.53	w b	Me	2.00	w s	
2.47	s	K	2.58	m	K	2.45	m	Me, K	1.75	s	Me
2.43	m	K, H	2.51	w b	K, W	2.40	m	Me			
2.22	m b	K	2.44	w	K	2.29	m b	Me, K			
2.16	w b	H	2.41	w	M	2.21	w b	K			
1.99	w b	K	2.22	w	K	2.15	w	K			
1.92	w	K	2.17	m	K, W	2.04	m	Me			
			2.03	w	Me	1.98	w	K			
			1.98	w	K	1.94	w	Me, K			
			1.93	w	Me						

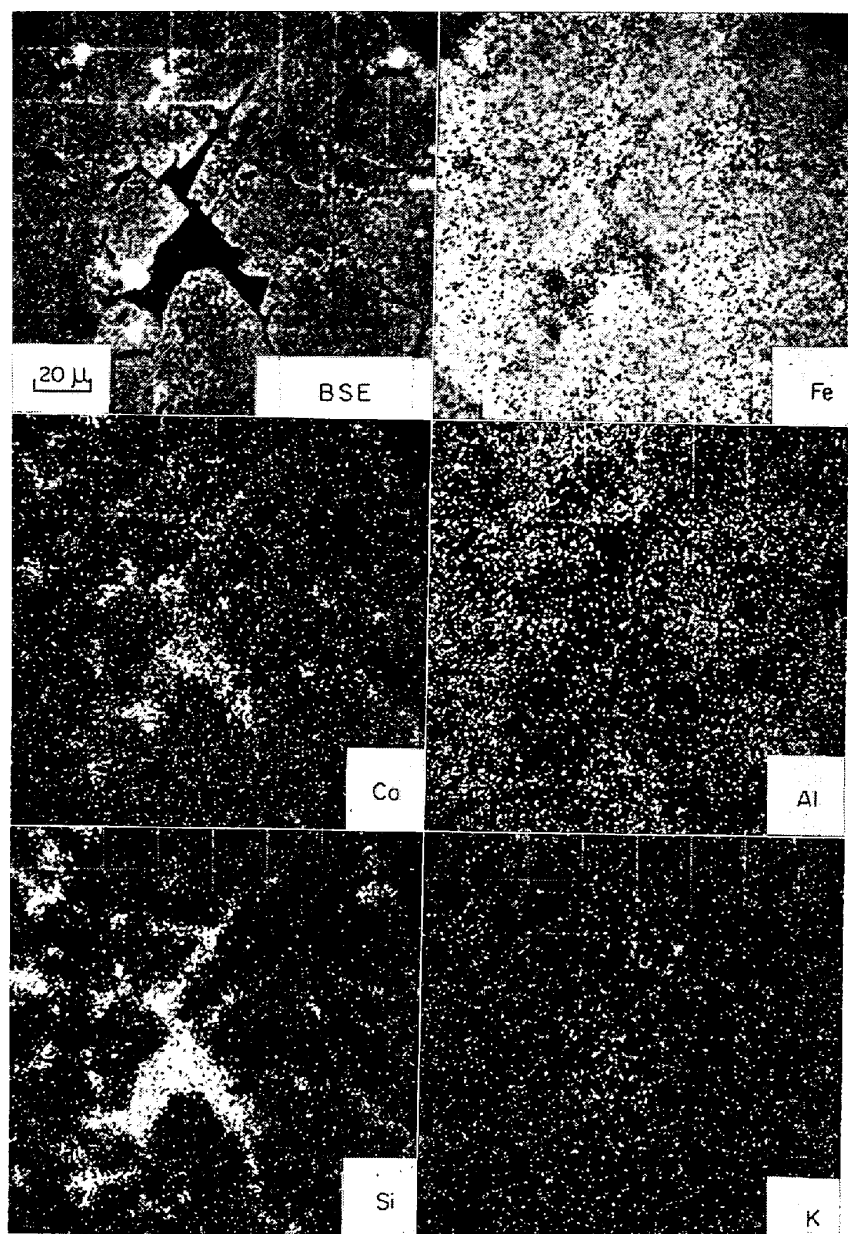
Notation

K : kalsilite, Me : melilite, W : wüstite, M : magnetite, H : hercynite, C : carbon, X : other unknown phase

* Nonmagnetic fraction



1) Spinel gr. (I), 2) Spinel gr. (I), 3) Spinel gr. (II), 4) Spinel gr. (IV)
 Sp) Spinel of $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system, H) Hercynite, W) Wüstite, Fa) Fayalite
 Photo. 2. Microstructures of the spinel granules.



BSE Back scattered electron image
Photo. 3. Scanning images of characteristic X-ray
of the spinel granule (II).

3.2.2 炉腹部および朝顔部金属鉄粒塊

炉腹部の金属鉄粒塊の化学組成を見ると、鉄対比で考えた各スラグ成分は spinel 粒塊に比べてかなり少なくなっている。鉍物組成は、X線回折で wüstite, hercynite, kalsilite が同定されていて、spinel (IV) 粒塊とまったく同じである。Photo. 4 (1) に示された顕微鏡組織写真では、スラグマトリックスの部分に wüstite の樹枝状結晶が認められる。しかし、hercynite と kalsilite は判別できないので、これらは微結晶で存在するものと思われる。以上の結果から、この粒塊内にあつたものとのスラグ融液は、FeO をかなり多く含む $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系であつたと推定される。一方、金属鉄は、細長く net

状に形成されているだけでなく、大きな粒子としても存在するので、粒塊は焼結鉍起源であり、しかもあまり多くの hercynite の生成を経ないで金属化されたことを示している。

朝顔部における中空型金属鉄粒塊は、FeO のやや少ない点を除けば上述の粒塊と化学組成はほとんど同じである。しかし、その構造はすでに Photo. 1 (2) に断面の巨視的組織を示したように、中心には大きな空隙が存在し、炉腹部の粒塊とはまったく異なる。Photo. 4 (2) は表面にやや近い部分の顕微鏡組織であるが、金属鉄の多くは小さな粒子で独立しており、また hercynite は粗粒でスラグマトリックス中に残っている。このような組織的特徴から、中空型金属鉄粒塊は、多量の hercynite の生成とかなり多くのスラグ融液の発生を伴いながら還元されたものと考えられる。なお、雀部³⁾は塊鉍石やペレットを高温域で還元して中空の鉄殻が形成されることを報告しているが、ここでも同じような構造の金属鉄粒塊が見い出されることは興味深い。

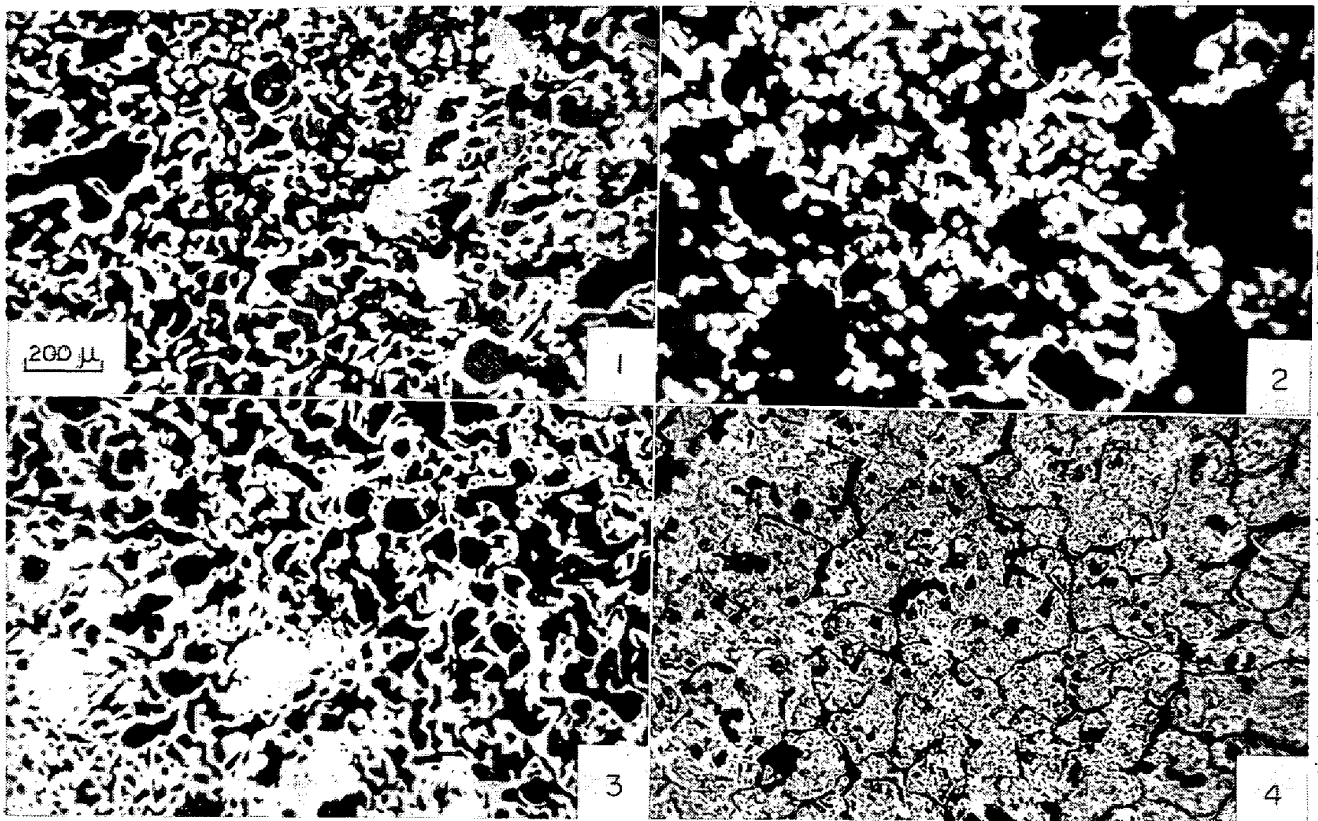
多孔質型の金属鉄粒塊 (Photo. 1 (3), 4 (3)) は、金属鉄の析出状態は炉腹部の粒塊によく似ているが、残留するスラグの量と組成が若干違っている。したがって、hercynite をほとんど生成せずに焼結鉍が還元されたものと思われる。なお、非磁性部分の X 線回折では、 $2.6\sim 2.8\text{\AA}$ の間にどうしても判定できない数本の回折線が残った。

緊密型の粒塊は、Photo. 1 (4) および 4 (4) で見られるごとく、生鉍石のものとの構造をよく残しているので、途中スラグ融液の生成をほとんど伴わずに塊状の鉍石が還元されたものであることは明りようである。

さて、朝顔部の金属鉄粒塊に残るスラグの化学組成を検討してみると、いずれも $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系であるが、各成分比にはかなりの相違がある。したがってこうした金属鉄粒塊から流れ出したスラグが集まつたとしても、やはり成分比のいろいろ異なるものができて、組成が一定の朝顔部スラグというようなものは、ここではまだ形成されていなかったと考えられる。

3.2.3 朝顔部および羽口部のスラグ質粒塊

朝顔部試料からは、少量のスラグ質粒塊ではあるが、



1) Metallic iron gr.-belly, 2) Empty type-bosh, 3) Porous type-bosh, 4) Compact type-bosh, white.....metal, gray.....silicate, black.....void

Photo. 4. Microstructures of metallic iron granules taken from various parts of blast furnace.

hercynite を多く含むものと melilite に富むものの2種が見い出された。前者の例を Photo. 5 に示したが、hercynite は小粒であり、しかも正八面体形鉱物の特徴的な外形を呈していないので、スラグ融液から晶出したものと思われる。この種のスラグ質粒塊は大きなものが見い出されなかつたので、数個を集めて平均の化学組成を求めた。Table 4 の No 10 にそれが示されているが、スラグ成分では Al_2O_3 が高く、hercynite を生成しうる組成であることがわかる。なお金属鉄がかなり高いが、これはスラグ中にその微粒が細かく分散して残っていることのほかに、分析した粒塊に金属鉄の小粒塊が混じっていたことが原因ではないかと思われる。

一方、melilite に富む粒塊は排滓の組成 (Table 4, No 15) にかかなり近くなっているが、まだ相当量のアルカリを残しており、X線回折では melilite のほかに kalsilite が同定されている。Photo. 6 にその顕微鏡組織を示したが、melilite と kalsilite は晶出物であつて、このスラグが $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の融液であつたことがわかる。つぎにXMA走査像写真では

melilite の結晶からKとNaはbackground程度しか検出されておらず、これが gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)-akermanite ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) 固溶体であることは明りようである。この系の融液からは、Fig. 2 のに示されるように、potassium-melilite を固溶したものと kaliophilite (kalsilite と同質異像) が晶出するとされているが、これと異なる原因は炉内の特殊な雰囲気にあるのではないかと思われる。

羽口部のスラグ質粒塊としては、スラグのみから成る

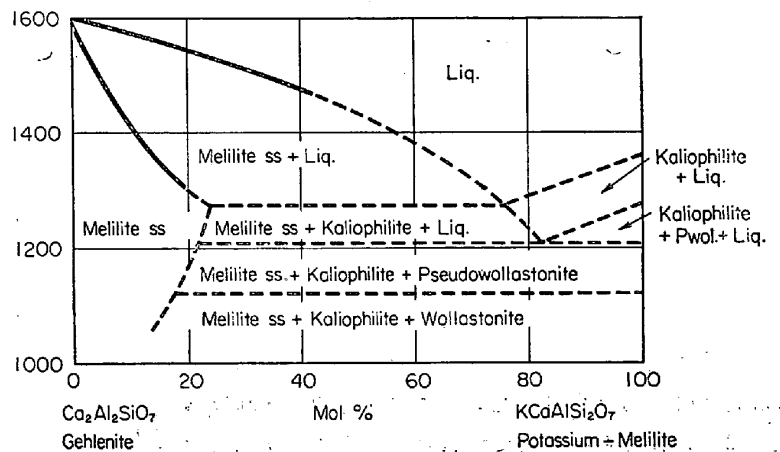
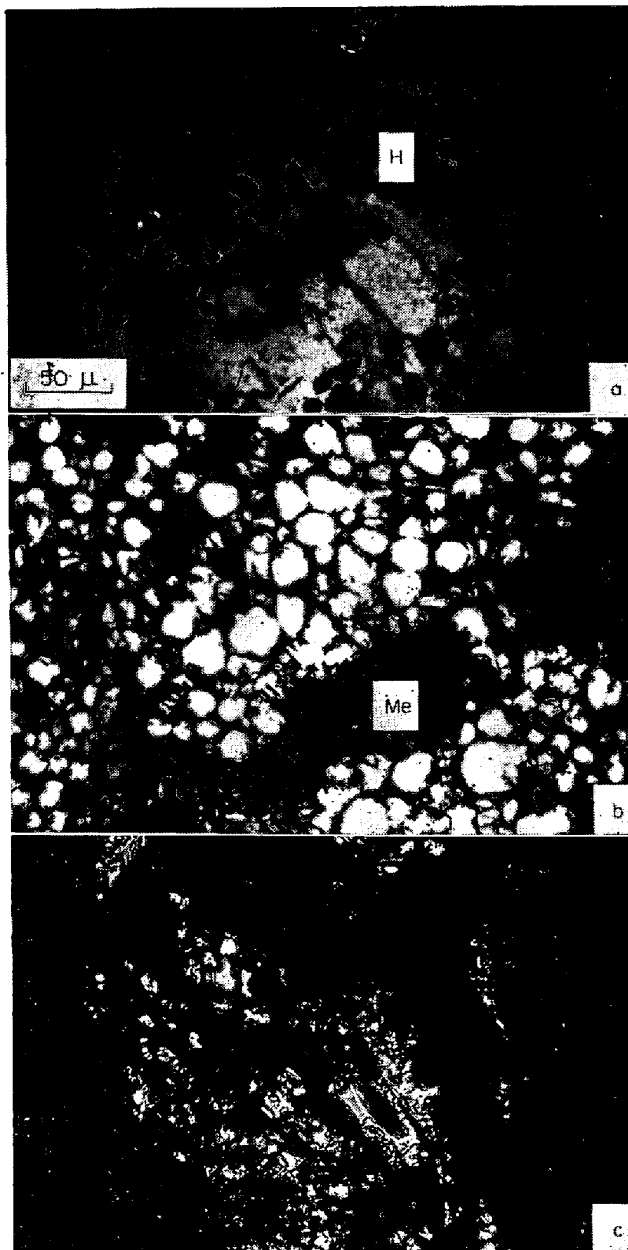


Fig. 2. System $\text{KCaAlSi}_2\text{O}_7\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; pseudobinary⁸⁾. pwoll.=pseudowollastonite, ss=solid



a) Reflection, b) Transmission, c) Transmission(crossed nicols) H) Hercynite, Me) Melilite

Photo. 5. Microstructure of the bosh-slag rich in hercynite.

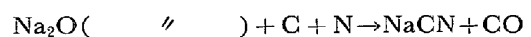
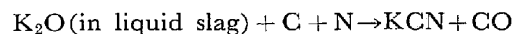
ものは見い出されず、Photo. 7(1)に示されるように、コークス灰化物とゆ着して存在している。さらにこの粒塊のスラグ部分の顕微鏡組織(Photo. 7(2))を見ると melilite の大結晶の間隙には carbon dust とともに球状の glassy silicate が多く残っており、スラグが均一化していないことは明らかであつて、羽口部スラグの正確な化学組成は決めることができないと思われる。しかし、朝顔部試料から分離されたコークス灰化物(Table 4, No 12)の分析値をもとにすれば、スラグ部分でのアルカリ含有量はかなり低いことが推定される。

3.3 スラグの組成変化と生成機構について

以上のごとく、炉腹部および朝顔部では、酸化鉄や、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の spinel と共存する、 $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, あるいは $\text{CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のスラグ融液が生成しており、さらに金属鉄から分かれたあとのスラグは朝顔部から羽口部の間でアルカリを失ない $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の融液に変わっていることがわかつた。高炉内下部におけるスラグのこのような組成変化は、従来の報告にはまったく述べられていないものである。

そこで、この変化の様子をより明確にするために、前節で述べた各レベルで代表的な粒塊の中のスラグ成分の対 CaO 比を検討してみた。これを図示したものが Fig. 3 である。なお、この図には、使用した焼結鉱とシャフト部下段試料から分類された焼結鉱変質物*の組成比も併記した。 SiO_2 , Al_2O_3 およびアルカリの対 CaO 比は、炉腹部において著しく高くなつており、そして朝顔部から羽口部にかけては一様に低くなる傾向がきわめて明りように現われている。ただし、 Al_2O_3 のみは、朝顔部の一部粒塊ですでに排滓中の対 CaO 比とほとんど同値になつている点が注目される。

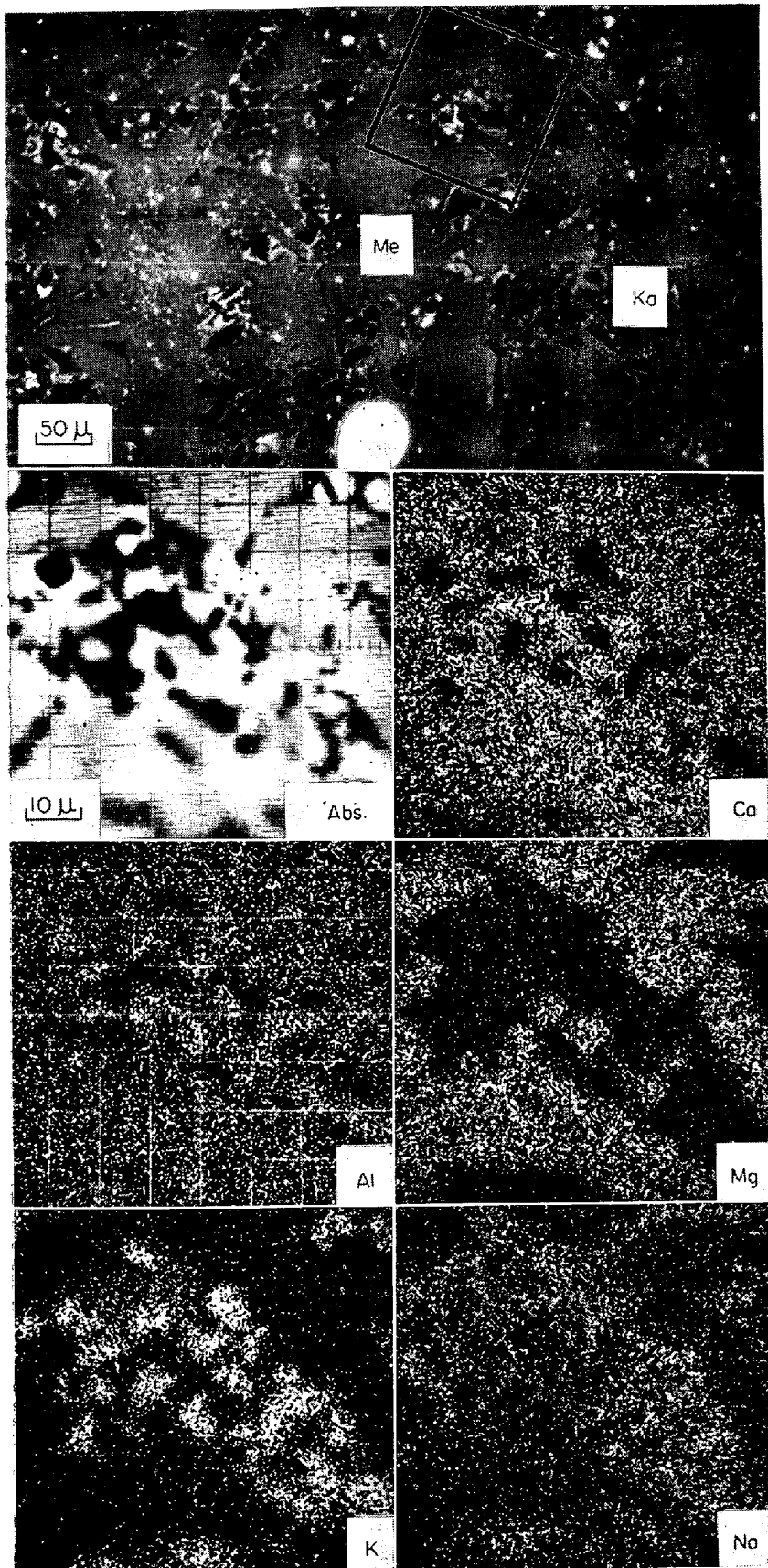
このようにスラグ中のアルカリ、 SiO_2 , Al_2O_3 の含有率が変わる原因は、高炉内下部におけるこれらの成分の還元揮発に求める以外にないと思われる。アルカリの炉内での循環はよく知られているところであり、スラグ融液中のアルカリ分はまずコークスで還元されシアン化物として揮発する。



これらの蒸気は上昇ガス気流によつて運ばれて行き、酸化鉄や水蒸気と反応してアルカリ酸化物となる。そして装入物に伴われて降下し、ふたたびスラグ化する。Fig. 3 の各粒塊の $(\text{K,Na})_2\text{O}/\text{CaO}$ を見ると、アルカリの付加は炉腹部から朝顔部レベルにかけて起こつてることが推定される。朝顔部のスラグ質粒塊にはすでにアルカリ含有率の低いものもあるが、これは石灰石中の CaO 分がこのレベルでスラグ融液に溶解したとも考えられるので、アルカリ分の還元はやはり朝顔部と羽口部の間で行なわれたとみななければならないであろう。

高炉内で固体の SiO_2 あるいはスラグ中の SiO_2 分が carbon で還元され、ガス状の SiO を生成することはよく知られている。

* T.Fe: 61.88, M.Fe: 0.89, FeO: 38.58, SiO_2 : 7.43, Al_2O_3 : 3.56, CaO : 9.81, MgO : 0.53, K_2O : 0.60, Na_2O : 0.11, S: 0.044, C: 0.55 (%)



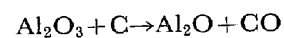
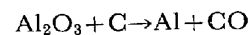
Abs) Absorbed electron image, Ka) Kalsilite, Me) Melilite

Photo. 6. Microstructure and scanning images of characteristic X-ray of the bosh slag sample of rich melilite.

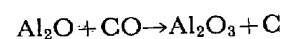
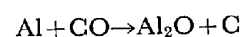
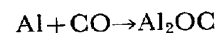


SiO 蒸気は、低温域において CO_2 や水蒸気で酸化されて容易に SiO_2 になるがその一部は降下する鉄鉱石と反応して酸化鉄を還元する可能性もあると思われる。Fig. 3で焼結鉱起源の粒塊の SiO_2/CaO に着目すると、原料中で0.7程度にすぎなかったものが、炉腹部および朝顔部では2から3に増えている、 SiO_2 分がシャフト下部から朝顔部レベルの間で付加されたことがわかる。なお、朝顔部のスラグ質粒塊に SiO_2/CaO の低いものがあるが、これは上述のごとく石灰の溶解によつて説明することができよう。

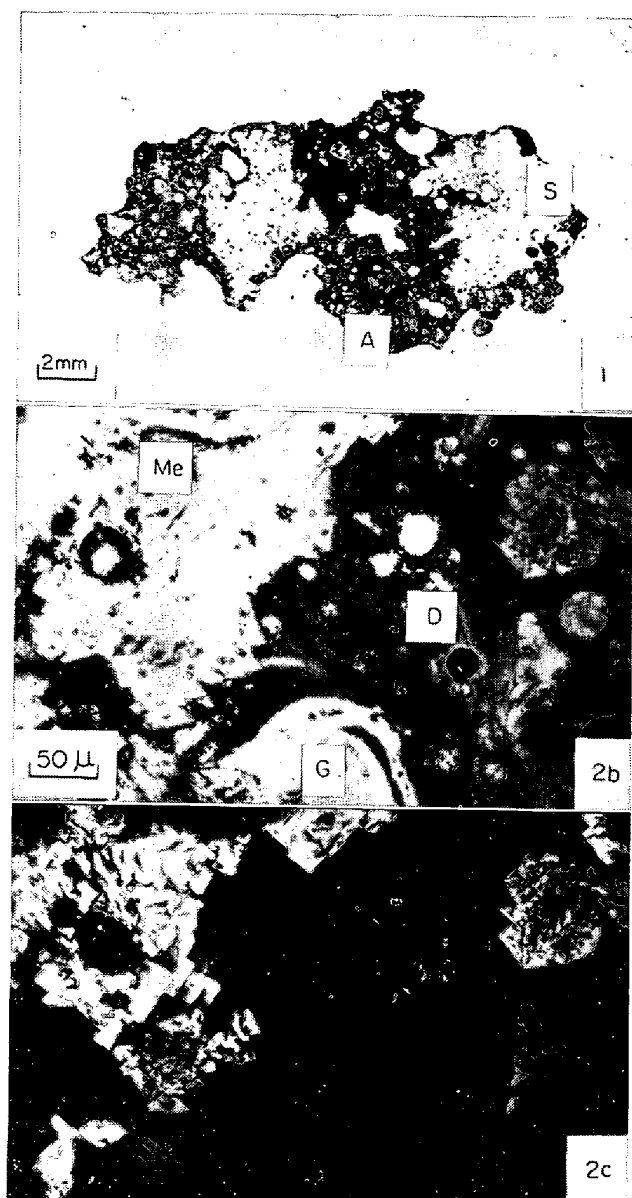
さて、高炉内での Al_2O_3 分の還元揮発については、まったく報告がないだけでなく、従来ほとんど起こらないと考えられていたものである。したがつて、それは新たな基礎的研究によつて確かめられる必要があると思われるが、ここでは一応アルミナの直接還元法に関する報告で述べられているデータをもとにして、その可能性を検討するにとどめたい。STROUP¹⁰⁾は、その報告の中で、 2000°C 付近の高温域においてアルミナを carbon で還元するときかなりの volatilization loss があつて、それは Al と Al-suboxide の生成に伴うこれらの蒸気の発生に基因するといっている。そして、この2つの反応は



で表わされるが、Fig. 4¹⁰⁾に示した自由エネルギーの温度変化から、これらの反応が 2000°C 付近では十分に起こりうるものと考えている。なお、反応器の温度のやや低い部分には、主として Al_2OC なる oxycarbide と free carbon から構成された粉末状物質が見い出されるので、上述の蒸気が CO によつて次のように酸化されると推定している。



これらの結果をもとにして高炉内での



1) Macrostructure (by transmitted light), 2) Microstructure of the slag part, b) Transmission, c) Transmission (crossed nicols), S) Slag part, A) Coke ash part, G) Glassy silicate, D) Carbon dust

Photo. 7. Macro- and microstructures of the tuyere-slag.

Al_2O_3 の還元揮発の問題を考察すると、まず、羽口部付近での温度は実測値で $1700\sim 1800^\circ\text{C}$ であり、またスラグ融液中の Al_2O_3 の活量も大きくはないので、金属 Al や Al-suboxide の生成はほとんど起こらないように思われる。しかし、コークスの燃焼温度は理論的には 2000°C 前後と考えられているので、灰分中の Al_2O_3 分は SiO_2 分と並んで還元される可能性は十分にあると考えられる。そして、発生した Al および Al_2O の蒸気はコークス燃焼ガス中の CO , CO_2 と反応して oxycarbide や oxide の dust を生成し、非常に大きな線速度で上昇するガス気流に伴われて炉内のかなり上方まで運ばれる

ものと思われる。Fig. 3 に示された粒塊中の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比からは、これらの dust がシャフト下部と炉腹部の中間のレベルで装入物に付着したと推定される。

なお残る他のスラグ成分、すなわち CaO と MgO が同様の挙動を示すかどうかについては、ここで得られたデータの上に明確に現われてはいない。しかし、朝顔部で生鉱石起源の金属鉄粒塊に残存するスラグの中で CaO の含有率が一様に高いということ、また、Fig. 3 において炉腹部および朝顔部の焼結鉱起源の粒塊の MgO/CaO が装入鉱石のそれよりかなり大きいという事実は、 CaO 分と MgO 分が下方から運ばれてきてこれらの粒塊に吸収されたことを現わしているのかもしれない。さらにまた、シャフト部炉壁付着物の中には、すでに報告¹¹⁾したように、上昇気流中で生成したとしか考えられない di-calcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), potassium magnesium aluminium silicate ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ss), periclase (MgO) などの、含カルシウムおよび含マグネシウム鉱物が含まれていることも、炉内下部での CaO 分と MgO 分の還元揮発を予想させるものである。しかし、これは、実際の炉内容物の調査ならびに基礎的研究によつて今後明らかにさるべき問題であると思われる。

以上のごとく、炉腹部から羽口部にかけて、スラグの組成を大きく変化させているアルカリ、 SiO_2 、および Al_2O_3 分の挙動について検討した結果、炉内下部においてはアルカリのみならず SiO_2 分も循環する可能性のあること、また、定常的には起こらないかもしれないがコークス灰分中の Al_2O_3 の還元揮発によつて“ Al_2O_3 分の戻り”のあることが推定された。そして、これによつて、従来現場的に経験されてきた“石灰石の効きの遅さ”などの現象はよく説明することができると思われる。しかしながら、スラグの成分調整の面では著しく複雑な問題を投げかけることになり、その解決のためには、これらの成分の急速な還元揮発の条件と dust 化したものが上昇ガス気流で運ばれていく条件を明確にすることが必要と考えられる。

4. 結 言

戸畑第 1 高炉下部において採取された炉内容物を調査し、以下のことを明らかにした。

(1) 炉腹部においては、いろいろな粒塊の中に $\text{FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系 spinel と共存する $\text{FeO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系 $\text{K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系あるいは $\text{CaO--K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系などの初期スラグが見い出されたが、朝顔部で金属化した粒塊に残留するスラグはすべて $\text{CaO--K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--}$

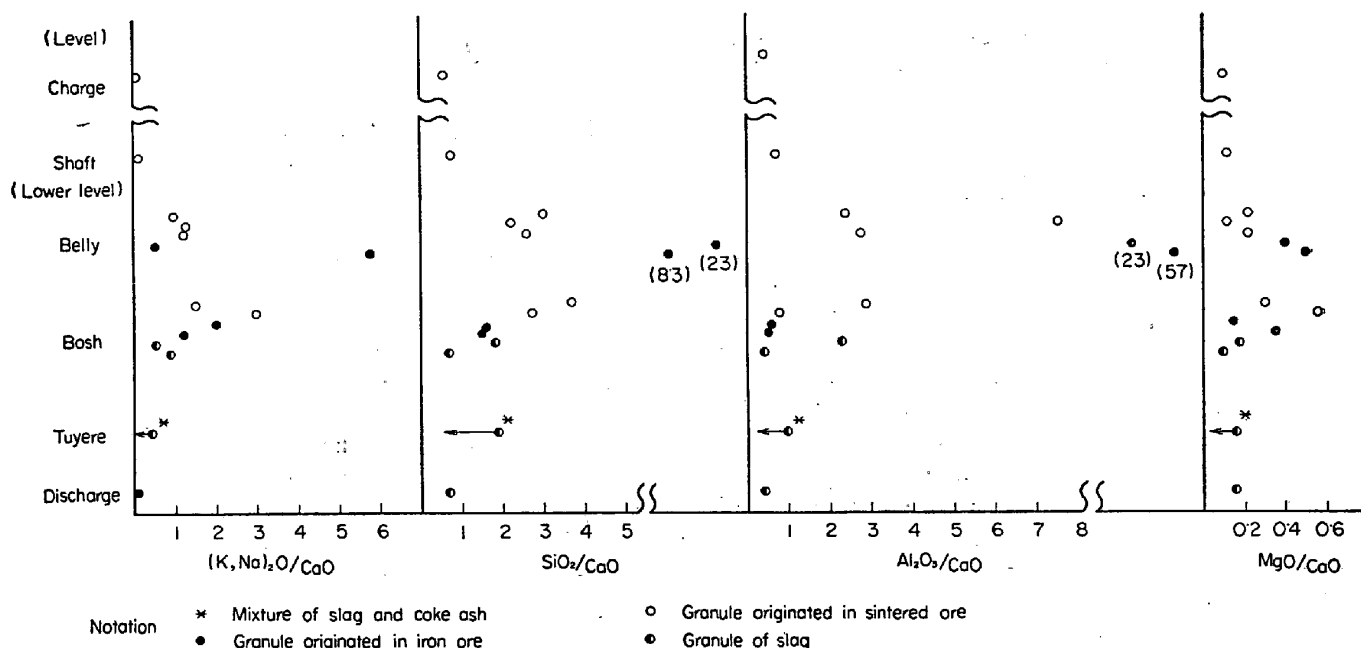
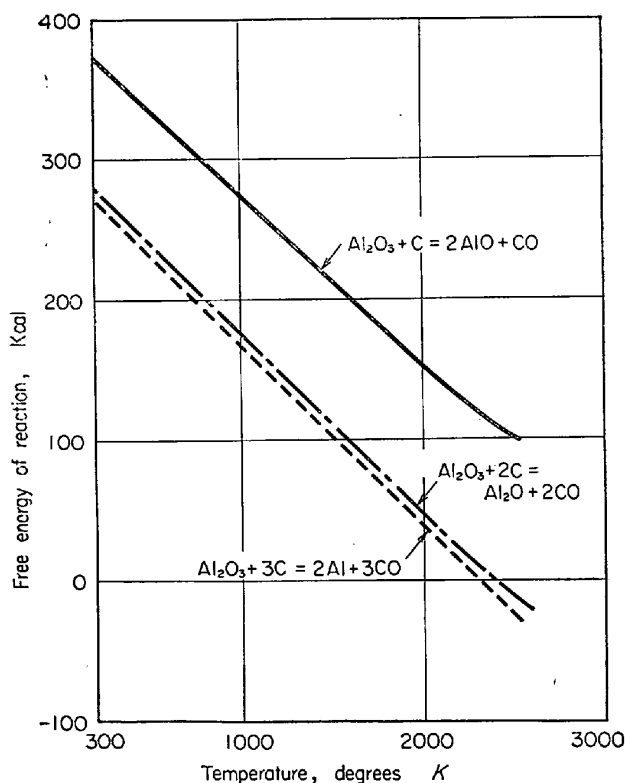


Fig. 3. Relations among chemical components of granules.

Fig. 4. Free energy-temperature relations for carbothermic reduction of alumina¹¹⁾.

ために、スラグ部分の真の組成は決めることができなかった。

(2) 炉腹部から羽口部にかけて見られるスラグ中のアルカリ、 SiO_2 、および Al_2O_3 含有量の変化は、これらの成分がガス状あるいは dust 状で上昇するガス気流に伴われ、シャフト下部から朝顔部の間で降下する装入物に付着するために起こるものと推定された。そして、ガス状物質あるいは dust の生成は、羽口部付近においてスラグ融液やコークス灰分中のアルカリ、 SiO_2 、 Al_2O_3 の還元が進むことに基因すると考えられた。

終わりにのぞみ、本研究を遂行するにあたり、終始ご指導、ご激励を賜わった東北大学三本木貢治教授ならびに大森康男助教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) Yu. M. POTEBNYA and T. I. LITVINOVA: *Stal in English*, (1959), p. 411
- 2) I. M. GALEMIN and A. V. GOROKH: *Izv. VUZ, Cher. Met.*, (1964) 12, p. 24
- 3) V. P. BRATCHENKO, et al.: *ibid.*, (1964) 2, p. 34
- 4) A. A. GUMMEL'FARB, et al.: *ibid.*, (1966) 4, p. 25
- 5) A. A. GUMMEL'FARB, et al.: *ibid.*, (1966) 6, p. 50
- 6) 児玉, 彼島, 高橋: *鉄と鋼*, 53 (1967) 3, p. 260
- 7) L. M. ATLAS and W. K. SUMIDA: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 41 (1958), p. 158
- 8) 雀部, 江本, 吉越, 福永: *鉄と鋼*, 50 (1964) 11, p. 1629
- 9) R. W. NURSE and H. G. MIDGLEY: *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953), p. 121
- 10) P. T. STROUP: *Trans. AIME*, 230 (1964), p. 356
- 11) 佐々木, 中沢: *鉄と鋼*, 54 (1968) 11, p. 1113