

621.317.729.2 : 669.162.263.4 垂直ゾンデによる高炉シャフト内状況の検討*

岡部 俠児**・浜田 尚夫**・渡辺 昭嗣**

Investigations on the Phenomena in the Blast Furnace Stack by the Use of Vertical Probes

Kyoji OKABE, Tkao HAMADA and Akitsugu WATANABE

Synopsis:

The longitudinal distributions of the temperature and composition of gas in the blast furnace stack have been investigated by the use of vertical probes. The chemical reactions in the stack under 1200°C are divided into three main reactions (1) solution loss reaction (2) lime stone decomposition (3) indirect reduction of ores. Each reaction was characterized and defined by its temperature and gas composition variation for unit height as follow.

$$R(\text{reaction rate}) = \Delta X\%(\text{gas composition})/Z(\text{height})$$

The rate constant of these reaction was obtained as follows.

$$k(\text{rate constant}) = R/(X\% - X^*\%)$$

$X^*\%$: gas composition at equilibrium condition of same temperature

The three main reactions in the stack could be separated by obtaining these rate constants. The temperature of thermal reserve zone was about 700°~800°C and depended upon operational conditions.

The pressure drop of gas in the stack was also measured.

(Received Jan. 16, 1969)

1. 緒 言

高炉内の諸現象に関しては種々の方向から研究が進められおり、実験室的にかなり詳細な検討が加えられている分野もある。しかしこれらの研究結果が実際に高炉に対してどの程度まで適用できるかという問題についてはまだ不明な点が多く、その原因としては高炉内の現象が非常に複雑であることと、その直接的な把握、すなわち炉内調査および得られたデータの解析が容易でないことから、十分な情報が得られていないことが挙げられる。

垂直ゾンデを用いた炉内調査の結果についてはこれまでいくつかの報告がある^{1)~5)}。しかしこの種の報告では、一般に炉内のガス組成あるいは温度の変化などの測定値が示され、それらに基づき若干の反応についておもに平衡論的なあるいは定性的な検討が加えられている場合が多く、炉内の諸現象を数式化する上で必要とされる反応の速度を決定するような方向での検討はあまり行なわれていない。そこで著者らは実際上の適用性を重視し、炉内のガス組成の変化からそれに影響を与えている反応の速度を求めるため、千葉第1高炉において垂直ゾンデを用いて炉内調査を行なってきた。現在のところ装置上の制約から装入物上面からシャフト下部までの間でガス組成、温度、ガス圧力などの軸力向の変化を調査し、これ

ら測定値からソリューションロス、反応、石灰石分解反応、鉄鉱石の間接還元反応などの反応速度を求め、さらに温度プロファイルあるいは炉内の通気性などについても検討を加え、若干の興味ある結果を得たのでここに報告する。

2. 装置および測定方法

高炉シャフト内の軸方向における諸変化を調査するために用いた垂直ゾンデは、外径 34 mm 肉厚 3.2 mm あるいは外径 43 mm 肉厚 6.4 mm の鋼管製で、全長およそ 20 m であつた。ゾンデは高炉の深差し用挿入孔から炉内に挿入され、シャフト上端から 10~11 m 下までの範囲で測定が可能である。ゾンデの先端側面にはガス採取のため 5 mm φ の孔が 20~30 個設けられており、ガスはここからゾンデ内を通つて上端に至り、そこからガス採取管までゴムホースで導いた。ガス圧は Hg マノメータを用いて測定し、温度測定はクロメル-アルメル素線のシース熱電対をゾンデ本体内部あるいは本体外側に設けた鞘の中に納めて行なつた。ゾンデの降下状況は、ゾンデ上端につけ炉外へおもりをつけてたらししたスチールコードの運動状態を、可変抵抗を用いて電圧変化にかえ

* 昭和44年1月16日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所

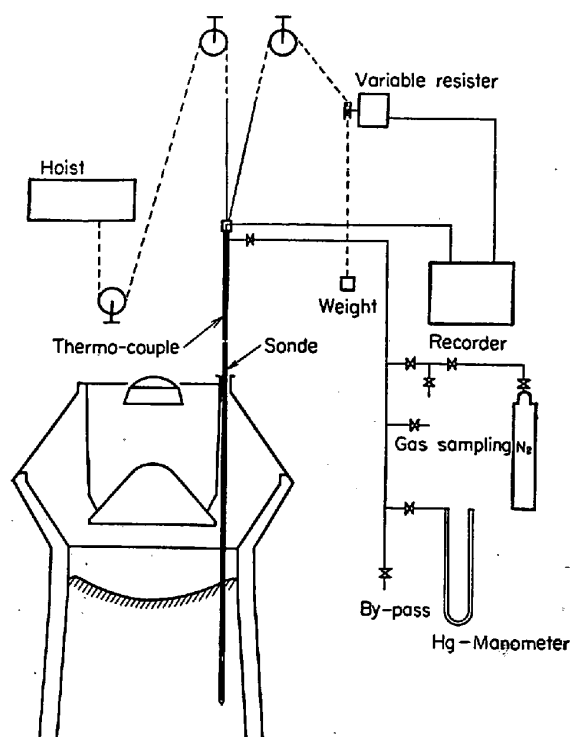


Fig. 1. Schematic arrangement of the experimental apparatus.

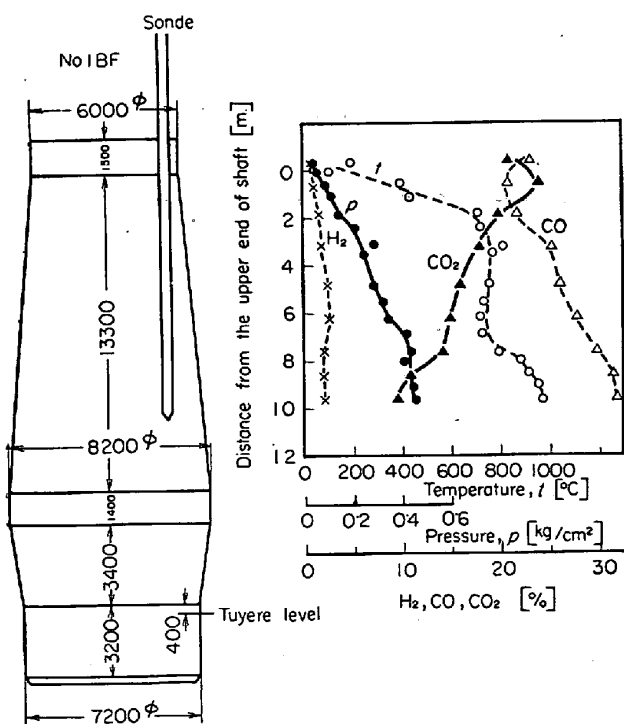


Fig. 2. Longitudinal distributions of temperature, composition and pressure of gas in the blast furnace shaft.

温度とともに記録計に連続記録した。ゾンデおよび配管内部がダストによつて閉塞することを防ぐため、ガス採取位置で N_2 のボンベに接続しこれらの系統を連続的に

N_2 パージをした。Fig. 1 に装置の概略を示す。

測定にあつては懸垂状態になっているゾンデを下げて先端を装入物面上に置き、ガス採取、圧力測定および先端位置の確認などを行なつた後、装入物の降下に従い自由に降下させた。その後、炉内ガスは10ないし20 min 間隔で採取し、圧力測定は10 min 間隔で行なつた。ゾンデ先端の位置は連続的に記録されているが、なお30 min ごとに位置の確認を行なつた。炉内ガス採取および圧力測定時以外は N_2 ガスを流した。採取したガスはヘンペル式またはガスクロマトグラフによつて CO_2 , CO , H_2 , N_2 について分析した。

3. 測定結果および考察

3.1 測定結果

垂直ゾンデを用いた高炉シャフト部の調査は、千葉第1高炉で昭和42年9月から昭和43年8月まで34回行なつてきた。千葉第1高炉は、炉床径 7.2m, 内容積 $913m^3$ シャフト部の高さ 13.3m であり、上記期間中はおもにペレット 60~70% で操業していた。

測定にあつて、パージ用 N_2 ガスの試料ガスへの混入、あるいは熱電対の切断などがあつて、満足できるデータはおよそ3/4程度であつた。Fig. 2 は得られたデータのうちの一例を示す。測定した領域内のガス組成、ガス圧力および温度などのプロファイルは測定のたびに異なり、炉内の状況が時間的にかなり変化していることを示している。

CO および CO_2 の濃度はほぼ対称的に変化し、 CO_2 についてみると装入物面、あるいはそれより2m下までの領域で最高値を示し、それより下へ行くに従い濃度は低下するが、その傾向はまちまちで単調な減少を示す例、途中で停滞域の存在する例、あるいは複雑な変動をする例などが認められた。装入物面の近くでは Fig. 2 の例のように CO が増し CO_2 が低下するという例が相当数あつた。 H_2 については明確な傾向が認められなかつた。

炉内のガス圧力は、装入物面からシャフト下部に向かつてほぼ単調に増加する例が多いが、不規則な増減を示す場合もわずかであるが認められた。平均的には装入物面で $0.05 kg/cm^2$ 程度、それよりおよそ10m下で $0.5 kg/cm^2$ 程度であつた。

温度プロファイルは Fig. 2 のように、一般に報告されている例と非常によく似た形状を示す場合が多かつたが、温度保存域は $700\sim 800^\circ C$ となり従来の測定値よりやや低温側へずれ、かつその長さも短いのが特徴である。その形状は他の測定値と同じく測定ごとの変化が激しく、温度保存域が消滅してほぼ単調に変化していくとい

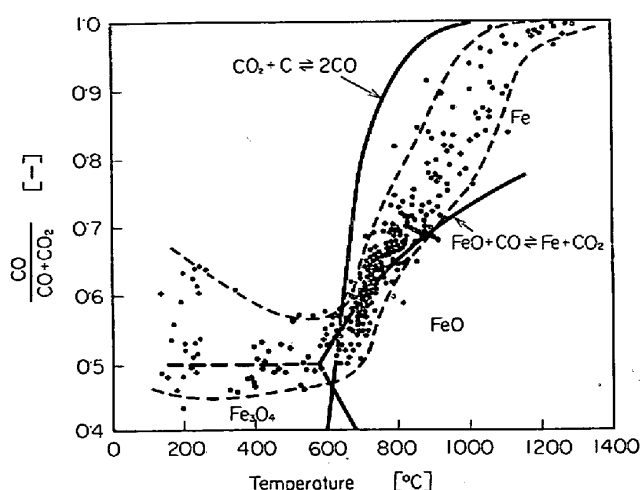


Fig. 3. Relation between $\text{CO}/\text{CO}+\text{CO}_2$ and temperature.

う例も若干あつた。

装入物の降下状況はゾンデのそれと対応していると思われるが、ゾンデの自重が 80 kg あつたので場合によっては装入物に先行して降下することも考えられる。ゾンデの平均的な降下速度は 3.8~5.0m/hr の範囲で変化することがあり、時には停滞や急激な落下も認められた。また出鉄出滓時にはやや降下速度が増す傾向を認めた。

3.2 高炉シャフト内の反応について

高炉のシャフト部では鉄鉱石の間接還元反応を主としそのほかソリューション・ロス反応、炭酸塩の熱分解反応などによってガス組成に顕著な変化が現われるが、その変化は炉内の温度変化と密接に関係している。Fig. 3 は炉内温度と炉内ガスの $\text{CO}\%/\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$ との関係を示したもので、Fe-O-C 系平衡曲線および Boudouard 曲線も併記してある。すなわち 600°C 以下では炉頂付近を除いて $\text{CO}\%/\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$ はほとんど変化せず、600~900°C の範囲では FeO-Fe 平衡曲線付近を推移し、900°C 以上では Boudouard 曲線に近い形状で急激に増加してゆく。また $(\text{CO}\%+\text{CO}_2\%)$ の温度との関係は 800°C 以下では顕著な変化が認められない。しかしこれ以上の温度範囲では石灰石の分解反応および

ソリューション・ロス反応の影響によって温度上昇とともに $(\text{CO}\%+\text{CO}_2\%)$ は明らかに減少する傾向を示した。

以上のように炉内での $\text{CO}\%$ 、 $\text{CO}_2\%$ または $\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$ は相当明瞭な傾向をもつて変化するので、これを利用して、シャフト内の諸反応のうちガス組成に変化をもたらしている反応について検討を加えた。

垂直ゾンデによって得られるデータはシャフト内のせいぜい 1200°C 以下の温度範囲のものである。この範囲でガス組成とくに $\text{CO}\%$ 、 $\text{CO}_2\%$ または $\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$ に変化を生ずる反応としては Table 1 のような項目が考えられる。ここで温度範囲としてはより広い範囲も考えられるが、今回は垂直ゾンデによる測定範囲内で各反応について妥当と思われる温度をとつた。したがって以下の解析においては、Table 1 の温度範囲を参考にしてデータを整理した。またガス組成の変化については、各成分の増加を正符号、減少を負符号、変化しない場合を 0 で表わした。

Table 1 の各反応のうち、酸化物の直接還元反応については相当の高温で起こっていることが予想され、ゾンデの測定範囲から考えて一応除外してもよからう。また炭素析出反応はその温度範囲が炉頂部のそれに相当しガスの流れの乱れによる影響が著しい領域のデータを扱うことになるのでバラツキが大きく、検討が困難になると思われる。水性ガス反応 $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{CO}_2+\text{H}_2$ については $\text{H}_2\text{O}\%$ を測定していないので厳密な解析は行なえない。しかしこのほかの反応については、 $\text{CO}_2\%$ 、 $\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$ などの増減に着目し、各反応の温度範囲を考慮に入れて、それぞれの寄与を分離することによって反応速度を求めることができた。

ソリューション・ロス反応を例にとると、微小時間 $\Delta\theta$ [hr] 間の $\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$ の変化量 $|\Delta(\text{CO}\%+\text{CO}_2\%)|$ は、 $\Delta\theta$ 間にカーボンと反応して CO となつた CO_2 量 $|\Delta\text{CO}_2\%|$ に等しい。したがってコークスのガス化速度を R_s とすると

Table 1. Behavior of gas composition at the reaction in the blast furnace stack.

	Reaction	Temperature range	Change of gas composition		
			$\text{CO}\%$	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%+\text{CO}_2\%$
1	Direct reduction of oxides	$>1200^\circ\text{C}$	+	0	+
2	Solution loss reaction	800~1200°C	+	-	+
3	Decomposition of lime stone	800~950°C	0	+	+
4	Indirect reduction of oxides	$<1200^\circ\text{C}$	-	+	0
5	Carbon deposition reaction	$<650^\circ\text{C}$	-	+	-
6	Water gas reaction $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{CO}_2+\text{H}_2$		-	+	0

$$R_S = \frac{\Delta \text{CO}_2\%}{\Delta \theta} = - \frac{\Delta (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)}{\Delta \theta} \dots\dots (1)$$

と表わせる。今回のガス分析値はシャフト内の高さ方向の位置と関係づけて与えられており、装入物の降下速度が炉頂からシャフト下部までほぼ一定であつたことを考えに入れ、この反応速度 R_S を充填層単位高さ当りの変化量 R_S^z として考えるほうが簡単である。以下の解析ではこのような観点から、いくつかの反応速度を R_S^z のように単位高さ当りとして扱うが一般性に欠ける。したがってこのようにして得た反応速度を本来の単位時間当りの変化量として表わすことが必要であるが、前者を R_i^z 、後者を R_i とし

$$R_i = R_i^z \cdot \frac{\Delta z}{\Delta \theta} = R_i^z \cdot v_S \dots\dots (2)$$

ここで v_S [m/hr] は荷下り速度を表わす。したがって R_i^z より求めた反応速度定数 k_i^z は R_i の反応速度定数 k_i と次の関係となる。

$$k_i = k_i^z \cdot v_S \dots\dots (3)$$

以下の検討では温度および driving force の寄与のみを考慮しているが、他の高炉あるいは同一高炉でも異なつた操業条件下での適用性を問題にする場合、個々の装入物の性状などを加味した反応速度式にする必要がある。

3.2.1 ソリューション・ロス反応

Table 1 に示したように、項目 1, 2, 3 の各反応はガス組成のうち $\text{CO}\% + \text{CO}_2\%$ を増加させる。そこでこの変化に着目し、温度領域別に考えることでこれら反応の速度を決定できる。

(1) 950~1200°C の範囲

この温度範囲では $\text{CO}\% + \text{CO}_2\%$ の変化はソリューション・ロス反応と考えられる。そこでこの反応の速度 R_S^z を次式で定義する。

$$R_S^z = - \frac{\Delta (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)}{\Delta z} = k_S^z (\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^* S\%) \dots\dots (4)$$

ここで、 R_S^z : ソリューション・ロス反応速度
[CO% + CO₂%/m]

Δz : $\Delta \theta$ [hr] 時間内の装入物の降下距離 [m]

$\Delta (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$: Δz 間 2 点間の (CO% + CO₂) の差 [vol%]

CO₂% : CO₂ 濃度 [vol%]

CO₂*S% : C + CO₂ ⇌ 2CO 反応における CO₂ の平衡濃度 [vol%]

k_S^z : 反応速度定数 [1/m]

(2) 800~950°C の範囲

この温度範囲での $\text{CO}\% + \text{CO}_2\%$ の変化はソリューション・ロス反応のほか石灰石分解反応の効果も含むので、この変化を次のように分離して考える。

$$\Delta^T (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) = \Delta^S (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) + \Delta^L (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) \dots\dots (5)$$

ここで、 $\Delta^T (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$: (CO% + CO₂) の全体的変化 [vol%]

$\Delta^S (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$: (CO% + CO₂) のソリューション・ロス反応による変化 [vol%]

$\Delta^L (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$: (CO% + CO₂) の石灰石分解反応による変化 [vol%]

したがって(4)式と同じ形で $\Delta^T (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$ から求めた反応速度定数 k_S^z はソリューション・ロス反応速度定数 k_S^z と次のような関係にある。

$$\begin{aligned} k_S^z &= \frac{-\Delta^T (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^* S\%} \\ &= \frac{-\Delta^S (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^* S\%} \\ &\quad + \frac{-\Delta^L (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^* S\%} \\ &= k_S^z + \frac{-\Delta^L (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^* S\%} \dots\dots (6) \end{aligned}$$

得られたデータから速度定数 k_S^z , k_S^z を求めて温度との関係を Fig. 4 に示した。この図からソリューション・ロス反応の速度定数 k_S^z は次のように与えられる。

$$k_S^z = 7.8 \times 10^6 \exp (-44300/RT) \dots\dots (7)$$

コークスのガス化反応速度についてはいくつかの研究

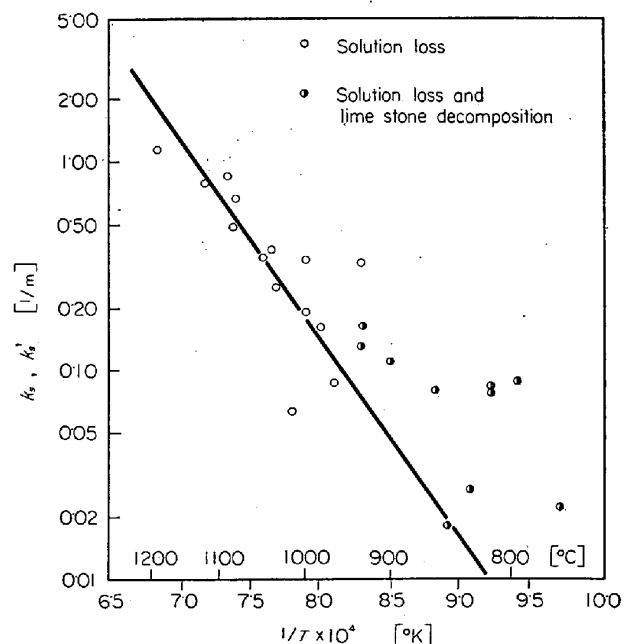


Fig. 4. Rate constant of solution loss reaction vs. the reciprocal of the absolute temperature.

報告があるが、活性化エネルギーに関しては化学反応律速領域では 80 kcal/mol 前後、拡散律速領域では 40 kcal/mol 前後に大別できる。ここに得られた 44.3 kcal/mol という値は拡散律速の場合に近い。高炉に装入されるコークスの粒径が非常に大きいことや反応温度が高いことなどから、ソリューション・ロス反応速度はコークスの細孔内の拡散速度に支配されると考えられる。

3.2.2 石灰石分解反応

千葉第1高炉では装入原料中で石灰石の占める割合が大きく（鉄鉱石装入量に対して 10~12% 程度）炉内反応に対する影響は無視できない。

石灰石の分解開始温度は、炉内の CO_2 分圧 p_{CO_2} と分解平衡圧 $p_{\text{CO}_2}^*$ とを比較することによって求められる。Fig. 5 はこの関係を示したもので、千葉第1高炉では 780°C 前後から石灰石の熱分解が始まることがわかる。

石灰石の分解反応速度は、炉内ガスの $\text{CO}\% + \text{CO}_2\%$ の変化量 $\Delta(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$ からソリューション・ロス反応の効果を差し引くことにより求められる。(6)式から石灰石の分解反応速度 $R_L^z [\text{CO}_2\%/m]$ は次のようになる。

$$R_L^z = -\Delta L(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z \\ = (k_3' - k_3'')(\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^{*S}\%) \dots \dots \dots (8)$$

Fig. 4 においてソリューション・ロス反応と石灰石分解反応の重複している範囲について反応速度 R_L^z を求めこれと温度との関係を Fig. 6 に示した。温度上昇とともに反応速度 R_L^z は減少する傾向があるように見受けら

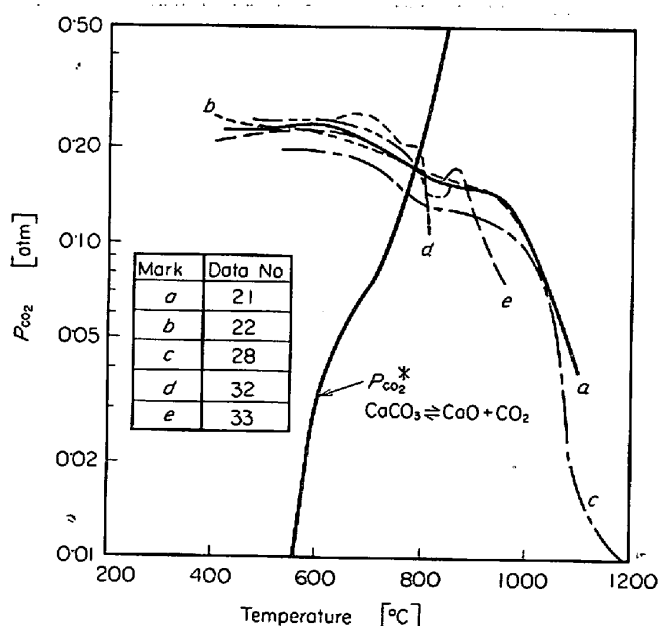


Fig. 5. Relation between partial pressure of CO_2 and temperature in the blast furnace shaft.

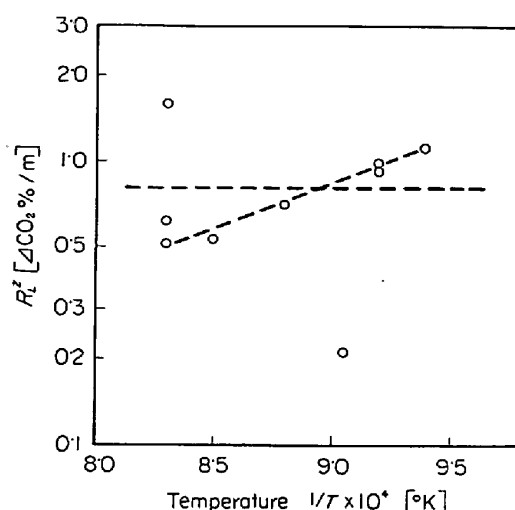


Fig. 6. Relation between reaction rate of limestone decomposition and temperature.

れるが、ここでは一応一定であるとし

$$R_L^z = 0.81 \dots \dots \dots (9)$$

とする。反応速度がこのような傾向を示すことは、高炉内の石灰分解反応が物質移動および熱移動により相当影響を受けていることを示唆している。

石灰石分解反応速度 $R_L^z = 0.81 [\text{CO}_2\%/m]$ から、千葉第1高炉内における石灰石分解反応終了温度を推定する。ここで条件として

石灰石装入量 : 1,620 kg/回チャージ
 ドロマイト : 600 kg/回チャージ
 装入回数 : 129回/day
 送風量 : 1,570 Nm^3/min

とすると、全ガス発生量は 98.7 kg mol/min で、炭酸塩分解による CO_2 の変化は全部で $\Delta(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) = 2.05\%$ となる。ここでドロマイト中の MgCO_3 は CaCO_3 として計算した。分解終了までの温度上昇 $\Delta t [^\circ\text{C}]$ は次のようにして求める。

$$\Delta t = (\Delta t / \Delta z) \cdot \Delta z = (\Delta t / \Delta z) \cdot \frac{\sum \Delta(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)}{R_L^z} = (\Delta t / \Delta z) \cdot (2.05 / 0.81) \dots \dots \dots (10)$$

ここで $\Delta t / \Delta z$ は、ゾンデによる測定結果から 800~950°C においては平均 57°C/m である。したがって $\Delta t = 145^\circ\text{C}$ 、すなわち約 780°C から始まり約 930°C で完了することになる。

3.2.3 酸化鉄の間接還元反応

酸化鉄の間接還元反応では $\text{CO}\% + \text{CO}_2\%$ は変化せずに $\text{CO}_2\%$ のみが増加する。したがって先に検討したソリューション・ロス反応、石灰石分解反応および後述する炭素析出反応を考慮すれば、ガス組成の変化から間接

還元反応を分離して考えることができる。Fig. 3 によると 650°C 以下では炭素析出反応が起こる可能性があるため、650~1200°C と 650°C 以下とに分割して検討する。

(1) 650~1200°C の範囲

この温度範囲では石灰石分解反応およびソリューション・ロス反応が酸化鉄の間接還元反応と重複する。しかし 3.2.1 および 3.2.2 の結果からこれら反応の効果を分離できる。すなわち間接還元反応による CO₂ の変化速度 $-\Delta^R \text{CO}_2\% / \Delta z$ は次のように表わされる。

$$-\frac{\Delta^R \text{CO}_2\%}{\Delta z} = -\frac{\Delta^T \text{CO}_2\%}{\Delta z} - \frac{\Delta^S \text{CO}_2\%}{\Delta z} + \frac{\Delta^L \text{CO}_2\%}{\Delta z} \quad (11)$$

ここで $\Delta^T \text{CO}_2\%$: 上記 3 反応全部の CO₂% 変化 [vol%]

$\Delta^S \text{CO}_2\%$: ソリューション・ロス反応による CO₂% の変化 [vol%]

$\Delta^L \text{CO}_2\%$: 石灰石分解反応による CO₂% の変化 [vol%]

したがって間接還元反応を(12)式のように定義すると、速度定数 k_R^z は(13)式のように表わされる。

$$R_R^z = -\frac{\Delta^R \text{CO}_2\%}{\Delta z} = k_R^z (\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%) \quad (12)$$

$$k_R^z = \frac{-\Delta^R \text{CO}_2\% / \Delta z}{\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%} = \left(-\frac{\Delta^T \text{CO}_2\%}{\Delta z} - \frac{\Delta^S \text{CO}_2\%}{\Delta z} + \frac{\Delta^L \text{CO}_2\%}{\Delta z} \right) / (\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%)$$

$$= \left\{ -\frac{\Delta^T \text{CO}_2\%}{\Delta z} + k_S^z (\text{CO}_2\% - \text{CO}_2^{*S}\%) - R_L^z \right\} / (\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%) \quad (13)$$

ここで

R_R^z : 酸化鉄の間接還元反応速度 [CO₂%/m]

$\text{CO}^{*R}\%$: Fe-O-C 系での平衡 CO% [vol%]

k_R^z : 反応速度定数

実際のデータから k_R^z を計算する場合、ガス分析上の誤差を考慮し、また計算を簡単にするため(13)式を次のようにした。すなわち(13)式の右辺の分子分母を $(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$ で除して

$$k_R^z = \left\{ -\frac{\Delta^T \text{CO}\% / (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)}{\Delta z} - k_S^z \left(\frac{\text{CO}_2\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} - \frac{\text{CO}_2^{*S}\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} \right) - \frac{R_L^z}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} \right\} / \left(\frac{\text{CO}\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} - \frac{\text{CO}^{*R}\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} \right)$$

ここで $\eta_{\text{CO}} = \text{CO}\% / (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$, $\eta_{\text{CO}}^* = \text{CO}^{*R}\% / (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$

$(\text{CO}^{*R}\% + \text{CO}_2^{*S}\%) \simeq \text{CO}_2^{*S}\% / (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)$ とすると上式は

$$k_R^z = \{ \eta_{\text{CO}} / \Delta z + k_S^z (\eta_{\text{CO}} - \eta_{\text{CO}}^{*S}) - R_L^z / (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) \} / (\eta_{\text{CO}}^{*R} - \eta_{\text{CO}}) \quad (14)$$

となる。ここで η_{CO}^{*S} は $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ なる反応の平衡曲線から、 η_{CO}^{*S} は Fe-O-C 系平衡図から求めた。この場合、装入物の還元率は装入鉱石中の最初の酸素含有量に対する CO によつて奪われた酸素量の比として求めた。

また通常用いられる unreacted core model による反応速度表示では、化学反応律速とした場合

$$\frac{\Delta^R \text{CO}_2\%}{\Delta z} = k_R' (\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%) r_c^2 = k_R (\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%) (1 - f_S)^{2/3} \quad (15)$$

となる。ここで r_c は反応界面の半径であり、 f_S は還元率である。したがって反応速度定数 k_R は

$$k_R = \frac{\Delta \text{CO}_2\% / \Delta z}{(\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%) (1 - f)^{2/3}} \quad (16)$$

で与えられるが、(14) 式で求めた速度定数 k_R^z の Arrhenius plot に比較して、 k_R は直線性に劣り、とくに高温の領域で著しい。このことから、高炉内の鉄鉱石の間接還元反応については、(15)式を導くときの仮定すなわち unreacted core model において化学反応律速とすることはできず、他のモデルあるいは他の律速段階を考えなくてはなるまい。

このように、さらに検討を要する点もあるが、一応反応速度定数を(14)式の形で求めて温度との関係を示すと Fig. 7 のようになり、かなりよい直線性を示す。

(2) 650°C 以下の範囲

この温度範囲では炭素析出の可能性があり、 $-\Delta^T \text{CO}\% / \Delta z$ はその影響を含む。これまでと同じような手法で炭素析出反応の効果を考慮すると、全体の CO₂% の変化から求めた速度定数 $k_R^{z'}$ と間接還元反応速度定数 k_R^z の関係は次のようになる。

$$k_R^{z'} = -\frac{\Delta \text{CO}_2\% / \Delta z}{\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%} = -\frac{\Delta^R \text{CO}_2\% / \Delta z}{\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%} + \frac{-\Delta^D \text{CO}_2\% / \Delta z}{\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%} = k_R^z + \frac{R_D^z}{\text{CO}\% - \text{CO}^{*R}\%} \quad (17)$$

ここで $\Delta^D \text{CO}_2\% / \Delta z$ は炭素析出反応による単位層高当りの CO₂% 変化量、 R_D^z は炭素析出反応速度を示す。

(17)式から求めた速度定数 k_R^z と温度の関係を Fig. 7 に併記した。この図から間接還元反応の速度定数 k_R^z と温度との関係は次式のようになる。

$$k_R^z = 18.6 \exp(-9600/RT) \quad (18)$$

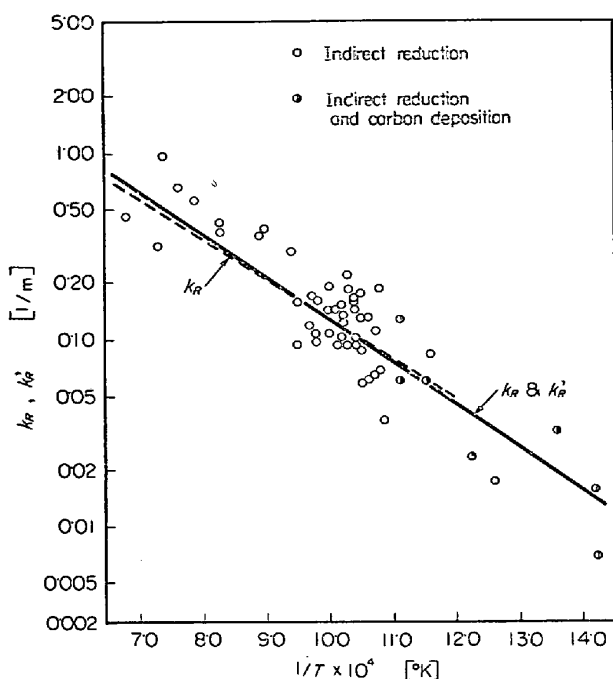


Fig. 7. Rate constant of the indirect reduction reaction of iron ore vs. the reciprocal of the absolute temperature.

しかし Fig. 7 から明らかなように炭素析出反応の効果は認め難く、 k_R と k_R' との間に有意差は認められない。そこで $k_R = k_R'$ として一括して表わすと

$$k_R = 25.6 \exp(-10000/RT) \dots\dots\dots (19)$$

(18)(19)式から、間接還元反応の活性化エネルギーは大略 10kcal/mol で、これまでに述べてきた各種の反応を仮定して行なつた検討結果の報告⁷⁾の 7kcal/mol より大きい。この違いの原因については現在のところ明らかでない。いずれにしてもこの活性化エネルギーは、CO による酸化鉄の還元反応に関する諸研究で報告されている値から考えて、妥当なものと思われる。

3-2-4 炭素析出反応

先に述べたように、炭素析出反応においては CO% + CO₂% が減少し CO₂% が増加する。したがつて 3-2-3 における 650°C 以下の領域での CO₂% の変化から間接還元反応の効果を除くか、あるいは CO% + CO₂ の減少量に着目することで反応速度を求めることができる。後者の方法では反応速度定数 k_D^z は次のように定められる。

$$\begin{aligned} k_D^z &= \frac{\Delta(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{\text{CO}\% - \text{CO}^*D\%} \\ &= \frac{\Delta(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{\left(\frac{\text{CO}\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} - \frac{\text{CO}^*D\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} \right) (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)} \\ &= \frac{\Delta(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) / \Delta z}{(\eta_{\text{CO}}^*D - \eta_{\text{CO}}) (\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)} \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

ここで $\text{CO}^*D\% : 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ における平衡

$$\frac{\text{CO}\%}{\text{CO}^*D\% + \text{CO}_2^*D\%} = \frac{\text{CO}_2^*D\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%} \quad [\text{vol}\%]$$

$$r_{\text{CO}}^*D = \frac{\text{CO}_2^*D\%}{\text{CO}^*D\% + \text{CO}_2^*D\%} = \frac{\text{CO}_2^*D\%}{\text{CO}\% + \text{CO}_2\%}$$

ゾンデで得たデータのうち、CO% + CO₂% が減少し CO₂% が増加している場合のみを選んで、(20) 式より速度定数 k_D^z を求めて温度との関係を Fig. 8 に示した。この図から k_D^z は

$$k_D^z = 900 \exp(-13800/RT) \dots\dots\dots (21)$$

となる。

しかし Fig. 7 の炭素析出反応を含む温度範囲とそれ以上の温度範囲の間で、速度定数の温度依存性にほとんど差が認められないこと、あるいは 650~850°C の範囲でも炭素析出反応で認められる CO₂% および CO% + CO₂% の変化を示すデータが相当数あるにもかかわらず、間接還元反応の寄与と分離できない点を考えると、CO% + CO₂% の減少のデータは測定のパラツキに基づくものとみられる。特に 650°C 以下の温度領域では装入物表面に近い場合、ガスの流れに乱れが生じやすく現在までに得られたデータに基づく炭素析出反応の検討は困難であり、したがつて (21) 式の結果も信頼性がうすく、今後のデータの集積と実験室での研究にまきたい。ただ Fig. 7 のように間接還元反応と炭素析出反応が分離できないということから、高炉内の炭素析出反応はそれほど活発でないと考えられよう。いずれにしても、こ

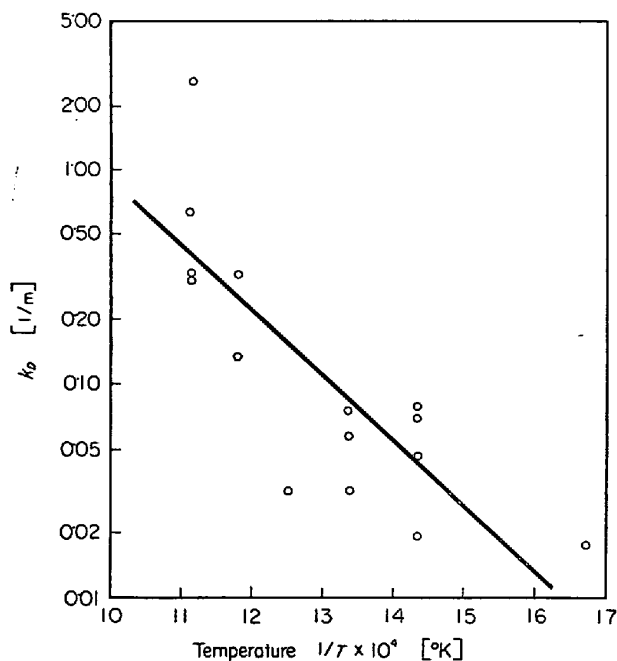


Fig. 8. Rate constant of the carbon deposition reaction vs. the reciprocal of the absolute temperature.

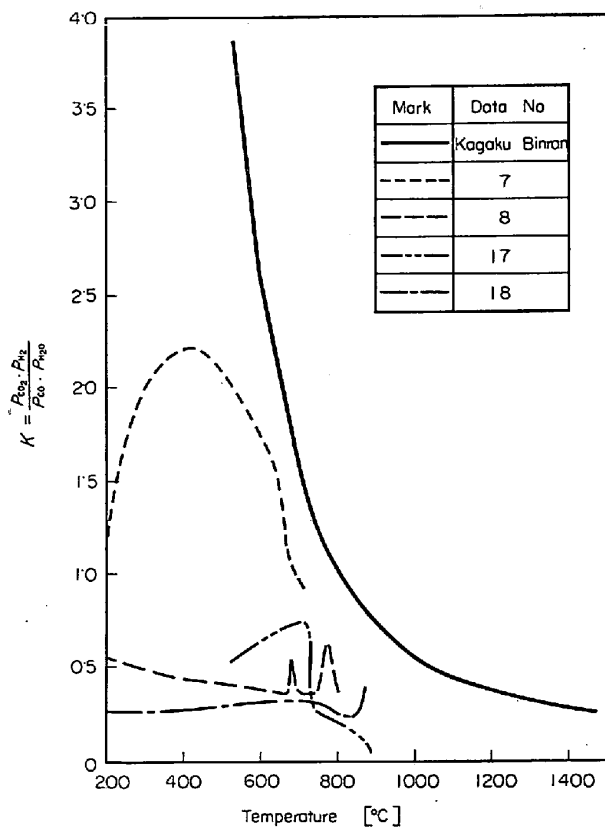
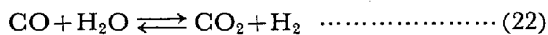


Fig. 9. The equilibrium constant of the reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ vs. temperature.

の点については今後検討を加えねばならない。

3.2.5 水性ガス反応

H_2O と CO_2 の関与するガス反応では、水性ガス反応



の反応速度がかなり速いことから、一般にこの反応が平衡に達しているものとして扱われている場合が多い。

(22)式の反応の平衡定数

$$K = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

と温度の関係についてはいくつかの報告があるが、その一例を化学便覧より引用し、Fig. 9に実線で示した。

今回の測定では H_2O の含有量の測定は行なわなかったため、炉頂付近を除き、炉内ガスの H_2 と H_2O の含有量の和は一定であると仮定した。その上で、羽口からの重油および送風中湿分あるいはコークスなどから発生する H_2 量と、炉内ガス分析結果から、上記の $p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ を求めて Fig. 9 に示した。この図によると、今回の場合水性ガス反応は平衡に達しているとはいえず $\text{H}_2\%$ の変化が小さいことから、 H_2 および H_2O の関与する反応は高炉数式モデル上では除外してもよいようにも思われる。しかしこの点については、ガス分析上の問題もあるので、さらに検討を加えてゆきたい。

3.2.6 シャフト内における反応の総括的検討

以上のようにして得た反応速度式を、ガス組成あるいは温度プロフィールと関係づけると興味深い情報が得られる。Fig. 10(a) および (b) の左側は測定値で、右側はそれぞれの場合の反応速度を計算している。Fig. 10(a) は温度保存領域があまり顕著でない場合、(b) はかなり明確に現われた場合の例であり、これらを比較検討すると次のような点が明らかになる。

(1) 温度保存領域の存在とその温度は、鉱石の間接還元反応、石灰石の分解反応およびソリューション・ロス反応などに密接に関係している。すなわち、Fig. 10(b) のように間接還元が非常に不活発な領域で他の反応が起きなければ、温度保存域が出現する。しかし、Fig. 10(a) のように石灰石分解反応などの著しい吸熱反応がこの領域に重なって起きた場合には、温度保存域は存在し難くなる。

また、千葉第1高炉ではソリューション・ロス反応と石灰石分解反応が連続して起こるため、温度保存領域は低温側へずれてくる。したがって、固体とガスの熱流比 ($G_s C_s / G_g C_g$) が同じであるとする、焼結鉱 (自溶性) を大量に使用している高炉あるいは高圧操作を行なっている高炉では、温度保存域はより高温側へずれることになる。

(2) およそ 1200°C 以上では CO_2 はほとんど存在しなくなっているが、この領域ではソリューション・ロス反応と間接還元反応の両速度がほぼ等しくなり、炉内におけるソリューション・ロス反応速度は鉱石の間接還元反応によつて律速されと考えられる。(Fig. 10(a))

3.3 シャフト内での熱伝達

高炉内温度分布を求めるために、実測データあるいは理論計算などにに基づき、いくつかの数式モデルが提出されている。先に得た諸反応に関する解析結果から、反応速度と反応熱を考慮に入れて、伝熱機構、物性定数の変化などについて若干の仮定を設ければ、シャフト内の温度プロフィールを計算する数式を導くことも可能であり、この方向で現在検討を続けている。ここではこのような方向とは別に、シャフト上部の温度プロフィールあるいは温度保存域の拡大、縮小についての検討を行なう。

熱伝達が粒子と流体間でのみ起きるとして、断面積は平均断面積をとり、各断面で温度が均一であると仮定して、微小区間 $dz[\text{m}]$ について熱収支をとると

$$G_g C_g \cdot dt_g = h_p a (t_g - t_s) dz + q_i dz \quad (23)$$

ここで G_g, G_s : ガスおよび粒子の質量速度 [$\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$]

$C_g C_s$: ガスおよび粒子の比熱 [$\text{kcal}/\text{kg}^\circ\text{C}$]

t_g, t_s : ガスおよび粒子の温度 [$^\circ\text{C}$]

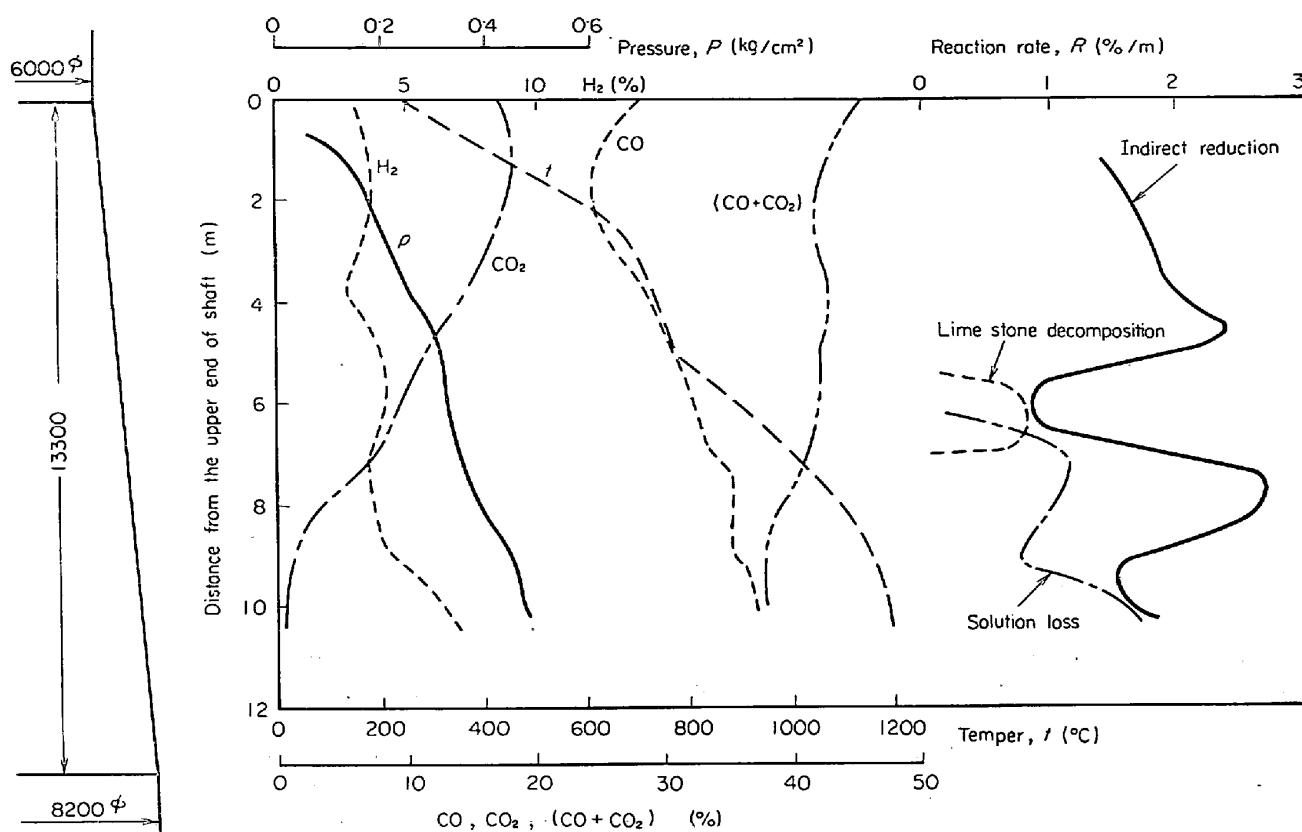


Fig. 10. (a) Axial distribution of temperature, gas composition, gas pressure and reaction rates in the blast furnace shaft.

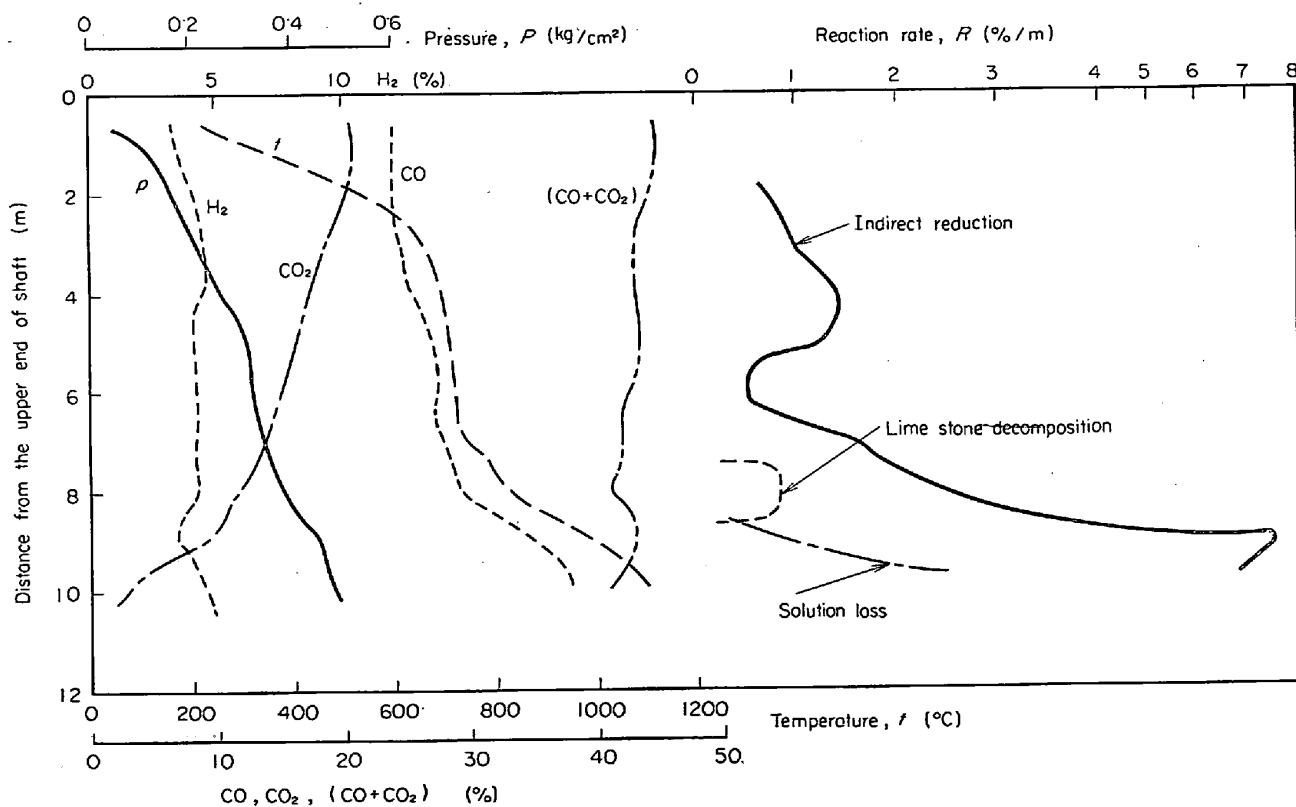


Fig. 10. (b) Axial distributions of temperature, gas composition, gas pressure and reaction rates in the blast furnace shaft.

h_p : ガス粒子間の熱伝達係数 [kcal/m²hr°C]

a : 充填層としての粒子比表面積 [m²/m³]

q_i : 反応熱と熱損失の和 [kcal/m]

境界条件

$z=0$ のとき $t_g=t_{go}$, $t_s=t_{so}$

$z=z$ のとき $t_g=t_g$, $t_s=t_s$

また物性値の温度変化を考えず、一定として、 $z=0\sim z$ の間で熱収支をとると

$$G_g C_g (t_g - t_{go}) = G_s C_s (t_s - t_{so}) + Q_i \quad \dots\dots\dots (24)$$

ただし

$$Q_i = \int_0^z q_i \cdot dz$$

(23)および(24)より

$$\frac{dt_g}{dz} = \frac{h_p a}{G_g C_g} \cdot \left(1 - \frac{G_g C_g}{G_s C_s} \right) \cdot t_g + \frac{1}{G_g C_g} \cdot \left\{ h_p a \left(\frac{G_g C_g}{G_s C_s} t_{go} - t_{so} - \frac{Q_i}{G_s C_s} \right) + q_i \right\} \quad \dots\dots\dots (25)$$

つぎに粒子流体間の伝熱量に比較して酸化鉄の間接還元反応による反応熱、水分の蒸発熱、種々の化合物の分解熱あるいは炉体損失熱などが無視できるとするならば次式が得られる。

$$\frac{dt_g}{dz} = \frac{h_p a}{G_g C_g} \left(1 - \frac{G_g C_g}{G_s C_s} \right) t_g + \frac{h_p a}{G_g C_g} \cdot \left(\frac{G_g C_g}{G_s C_s} t_{go} - t_{so} \right) \quad \dots\dots\dots (26)$$

これを積分すれば

$$t_g = t_{go} e^{-bz} + \frac{d}{b} (1 - e^{-bz}) \quad \dots\dots\dots (27)$$

ただし

$$b = \frac{h_p a}{G_g C_g} \left(\frac{G_g C_g}{G_s C_s} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$d = \frac{h_p a}{G_g C_g} \left(\frac{G_g C_g}{G_s C_s} t_{go} - t_{so} \right) \quad \dots\dots\dots (29)$$

温度保存領域を考え、その温度を t_R とする。(27)において $z \rightarrow \infty$ のとき $t_g \rightarrow t_R$ として扱うと

$$t_R = \frac{d}{b} = \frac{G_g C_g t_{go} - G_s C_s t_{so}}{G_g C_g - G_s C_s} = \frac{t_{go} - t_{so}}{1 - \frac{G_s C_s}{G_g C_g}} + t_{so} \quad \dots\dots (30)$$

となり、(27)式は次のように簡単な形となる。

$$\frac{t_R - t_g}{t_R - t_{go}} = e^{-bz} \quad \dots\dots\dots (31)$$

(31)式中の b 値は操業条件で定まる定数であり、操業条件が一定であれば $\ln(t_R - t_g)/(t_R - t_{go})$ と z とは直線関係を示すことになる。

垂直ゾンデによる炉内調査実施期間中の千葉第1高炉の操業条件に著しい変化はなく、得られたデータは上記の関係を満足していると思われる。しかし炉頂付近では

かなり温度のバラツキが大きく、すべてが満足すべき結果とはいえない。Fig. 11にはこれらのうちで比較的良好な直線を示している例の一部を示した。定数 b は温度保存領域の温度によつて変化し、 $t_R=700\sim 710^\circ\text{C}$ のとき $b=0.45$, $t_R=800\sim 820^\circ\text{C}$ のとき $b=0.21$ となる。(31)式は反応熱、熱損失などを無視して得られたものだが、Fig. 11のように直線関係を示すことが多いことは、この仮定がほぼ正しいことを示す。すなわち装入表面から温度保存領域に達するまでの範囲では、反応熱、熱損失などに比較してガスから固体への熱伝達のはるかに大きいことになり、これがシャフト上部の温度プロファイルを

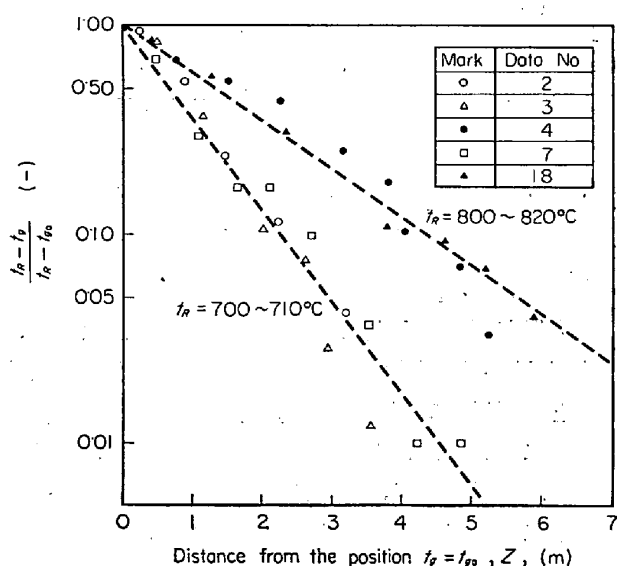


Fig. 11. Distribution of temperature in the upper zone of the blast furnace shaft.

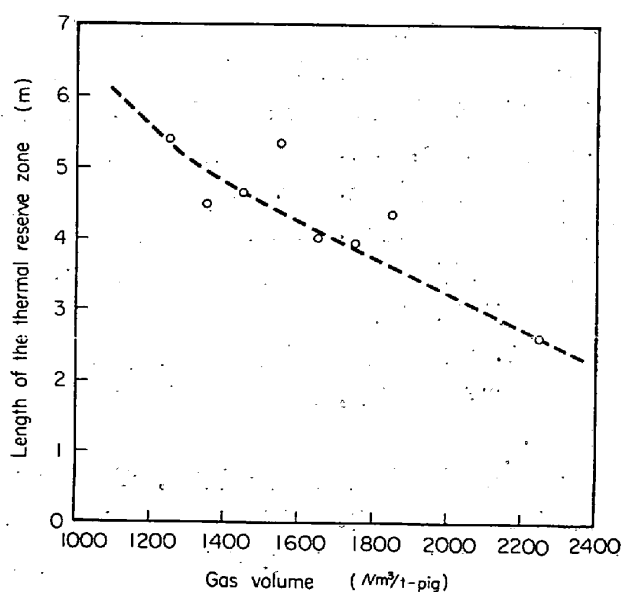


Fig. 12. Relation between the length of the thermal reserve zone and the gas volume as determined by the probe.

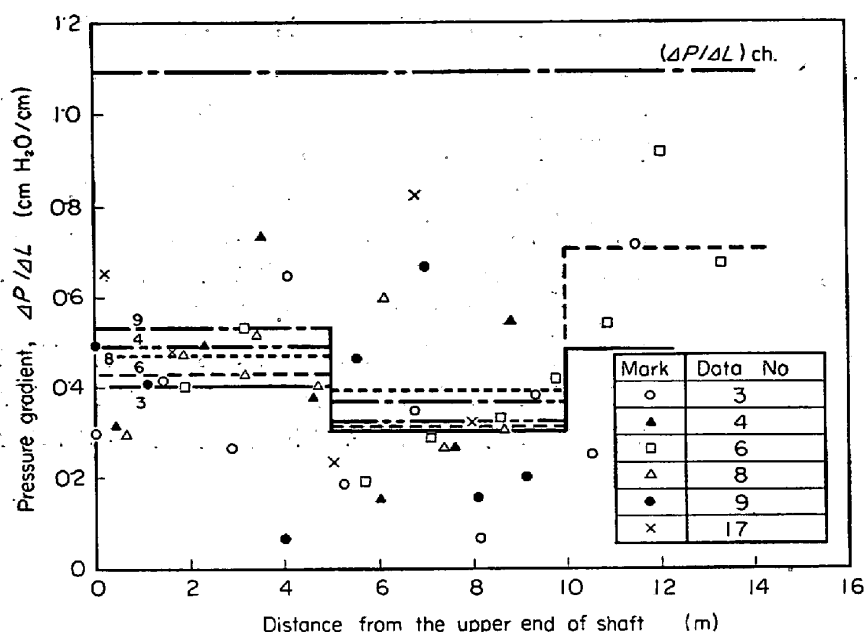


Fig. 13. Pressure gradient in the blast furnace shaft vs. distance from the upper end of shaft.

決定している。

温度保存領域の存在については先に述べたように、化学的不活性領域 (chemical reserve zone) と石灰石分解領域との関係が重要であるが、その範囲あるい低温域へのずれについては、ガスおよび固体の熱流比、あるいはそのほかの吸熱反応、たとえば Fe_3O_4 の FeO への還元などについても考慮する必要がある。

ゾンデによつて得たデータは、炉全体の平均的な指標として対応づけることはむづかしく、この点については D. BÜLTER⁵⁾ らも指摘している。したがつて、ここではゾンデの通過した附近のみに限定して考えることにし、温度が 500°C 程度の位置におけるガス組成から物質収支によつて、この位置での銑鉄 t 当りのガス流量 V ($\text{Nm}^3/\text{t-pig}$) を求め、これと温度保存領域の長さおよび温度をとの関係調べた。Fig. 12 に温度保存領域の長さに及ぼす影響を示した。ここで保存領域としては温度変化が 100°C 以内にある部分の長い箇所をとつた。この図によると銑鉄 t 当りのガス流量が増すほど保存領域は短くなる。またガス流量と保存領域の温度との関係はかなりバラツキはあるが、ガス流量が増加すると温度は高くなる。

以上のように保存領域の温度と長さが、ガス流量に影響されることから、炉内の通気性が重要な因子となり、これに関係する装入物の諸性質、充填層の状況、送風条件あるいは炉のプロフィルなどの要因についてさらに検討することが必要である。また半径方向の分布については別個な大きな問題として残されている。

3.4 炉内の通気抵抗について

3.4.1 炉内圧力損失の変化

炉内圧の測定結果から炉内各部分における圧力勾配 $\Delta P/\Delta L$ [cm 水柱/cm 層高] を計算すると Fig. 13 のようになり、局部的にかなり激しい変化を示す。

装入物の部分的な流動化による吹き抜けの起こる条件は次式で与えられる。

$$\Delta P/\Delta L = \rho_s(1-\epsilon)g/g_c \quad (32)$$

ここで ΔP : 圧力損失 [cm 水柱]

ΔL : 層厚 [cm]

ρ_s : 粒子密度 [g/cm^3]

ϵ : 空間率

g : 重力加速度 [cm/sec^2]

g_c : 重力換算係数

[$\text{gcm}/\text{G} \cdot \text{sec}^2$]

吹き抜けの起こる圧力勾配 $(\Delta P/\Delta L)_{ch}$ は、今回の測定の際のデータから計算すると 1.1 程度になる。Fig. 13 からわかるように、通常は吹き抜けに対して安全な範囲で操業されているが、局部的には吹き抜け寸前の状態まで近づくことも考えられる。

シャフトを上から 5 m 間隔で区切り $\Delta P/\Delta L$ の平均値を求めると、図中の直線のようになり、0~5m で 0.40~0.55, 5~10m で 0.30~0.45, 10~15m ではデータが少ないが約 0.59 になつている。シャフト部の $\Delta P/\Delta L$ の平均値は 0.44 であつて、この値から熔融帯の圧力勾配 $\Delta P/\Delta L$ を概算すると (羽口における圧力損失を除く) 約 0.9 で、シャフト部のおよそ 2 倍になつている。Fig. 14 に平均的な炉内および圧力勾配を示した。

3.4.2 通気抵抗指数 ϕ の変化について

充填層の圧力損失を表わす式は数多く提出されているが、たとえば CARMAN の式により、充填層の摩擦係数がレーノルズ数の β 乗に逆比例する場合は次のように表わすことができる⁹⁾¹⁰⁾。

$$\Delta P/\Delta L = \left\{ \frac{C}{g_c(\phi_s D_p)^{1+\beta}} \cdot \frac{(1-\epsilon)^{1+\beta}}{\epsilon^3} \right\} \mu^\beta \rho^{1-\beta} u^{2-\beta} \quad (33)$$

ここで ΔP : 圧力損失 [cm 水柱]

ΔL : 層厚 [cm]

u : ガスの空塔速度 [cm/sec]

ϕ_s : 粒子表面係数

D_p : 粒子径 [cm]

ϵ : 空間率

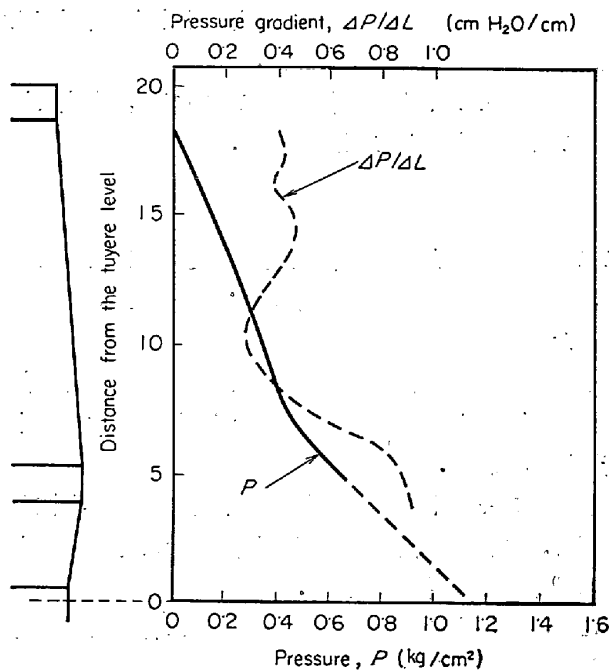


Fig. 14. Longitudinal distributions of the gas pressure and the pressure gradient in the blast furnace.

C, β : 定数

ここで粒子の種類, 粒度構成, 充填状態などに関する項目を一括すると

$$\Phi = \frac{C}{g_c(\phi_s D_p)^{1+\beta}} \cdot \frac{(1-\epsilon)^{1+\beta}}{\epsilon^3} \quad \dots\dots\dots (34)$$

となるが, Φ は充填層の通気抵抗を表わしており, これを通気抵抗指数とよぶ. (33) (34) 式から

$$\Delta P / \Delta L = \Phi \cdot \mu \beta \rho^{1-\beta} u^{2-\beta} \quad \dots\dots\dots (35)$$

ここで β は流れの様子によつて種々の数値をとるが, 高炉シャフト部については転移域から混流域にかけてであり, 従来の研究から $\beta = 0.3$ が適用できると考えられる¹¹⁾.

すると, 高炉シャフト部の圧力損失は

$$\Delta P / \Delta L = \Phi \cdot \mu^{0.3} \rho^{0.7} u^{1.7} \quad \dots\dots\dots (36)$$

で表わされ, 通気抵抗指数 Φ は

$$\Phi = \frac{\Delta P / \Delta L}{\mu^{0.3} \rho^{0.7} u^{1.7}} \quad \dots\dots\dots (37)$$

圧力勾配 $\Delta P / \Delta L$ の各測定値に対するガスの諸性質を温度および組成から計算し, Φ を求めた. (Table 2.) Φ も $\Delta P / \Delta L$ と同じように各位置により相当変動しておりこれには装入物の不規則な降下条件が影響を与えていると思われる. 5 m 間隔で Φ の平均値 Φ_{av} を求めて Table 2 に記した. シャフト全体では Φ_{av} は 0.05~0.08, Φ_{av} の平均は 0.066 になる. Φ_{av} の変化は, $\Delta P / \Delta L$ とは異なつて炉下部へ行くほど

Table 2. Variation of Φ_{av} in the blast furnace stack.

Distance from upper end of charge	Range of Φ_{av}	Average of Φ_{av}
0~5m	0.045~0.08	0.059
5~10m	0.045~0.09	0.065
10~15m	0.07~0.11	0.091

大きくなつていくが, これは下部へ行くほどみかけの平均粒度が小さくなるか空間率が小さくなることを意味する. しかし現段階ではいずれの寄与が大きいかわからずできない. 5~10m の Φ_{av} が 0~5m のそれより大きく, $\Delta P / \Delta L$ の関係と逆になつていくのは, 温度効果によると考えられる. すなわち 4~8m 付近に温度の保存領域が存在するため, この間の温度上昇が炉断面積の拡大に比較して不十分なことによると考えられる.

3.5 炉頂付近のガス流の乱れについて

これまでの解析において, 炉頂付近のデータを用いる場合にはバラツキが多く, 十分な検討が行なえなかつた. この領域のガス組成は, 先にも述べたように, 装入物表面から 0~2m 下までの範囲に $\text{CO}_2\%$ の最高点があり, 装入物表面では $\text{CO}_2\%$ はかえつて低くなる例が多かつた. しかしこの領域の温度範囲では, 酸化鉄の還元あるいはゾンデ内面の鋼の酸化などに起因する CO_2 の変化量はごくわずかであり, ガス組成変化の原因はほかにあると思われる.

ここでこの原因の一つとしてガスの流れの乱れが考えられる. 一般に充填層において, 層内の等圧面の形状は層頂に近いほど層頂のプロフィールに影響されることが実験的に確かめられている. 均一粒径の粒子を内径 D の円筒形容器に充填し, 下方から気体を吹き込んだ場合, 層頂のプロフィールの影響をうける範囲は, $K. \text{POLTHIER}^{12)}$ は層頂から $0.5D$ 下までとし, われわれの実験では $0.3D$ 下までが認められた. この場合, 等圧面のプロフィールは層頂に近いほど層頂のプロフィールに似た形状となり, このようになると半径方向のガスの流れが起こってくる. 著者らが今回行なつたゾンデの挿入位置は, 炉壁側ではあるが鉱石が多く堆積する場所であり, 通気抵抗は炉心あるいは炉壁に比して大きいと思われる. したがつてこの領域では一般に $\text{CO}_2\%$ がほかよりも高いはずで, 炉頂に行くに従つて $\text{CO}_2\%$ が減少してゆく状況からして, 炉壁ぎわの $\text{CO}_2\%$ の低いガスが, 流れの方向を変えゾンデの位置に流れ込んでいるのではないかと考えられる. この現象について $D. \text{BÜLTER}^{5)}$ らは, 垂直ゾンデおよび水平ゾンデを組み合わせ, ガスの流れが炉壁側から

炉心に向けて流れ込んでいることを確かめている。しかしこれらガス組成の挙動は、炉内の他の位置でも若干認められるので、分析法、採取法、ゾンデ本体の材質などについて検討する必要がある。

以上千葉第1高炉で行なつた垂直ゾンデによるシャフト内部に関する調査結果をもとに、おもに反応について検討した。しかしまだ不十分な点が多く、特に他高炉に対する適用、半径方向の分布、装入物の変化、あるいは操業条件や炉況との対応性などについて、さらにデータを集積し検討せねばならない。

4. 結 言

垂直ゾンデを用い、千葉第1高炉においてシャフト部のガス組成、ガス圧力、炉内温度などの軸方向についての変化を調査し、ガス組成の変化からシャフト内の間接還元反応、石灰石分解反応、ソリューション・ロス反応などを分離検討し、さらに伝熱あるいは炉内の通気性についても若干の考察を試み、以下の結果を得た。

(1) 高炉シャフト部におけるガス組成、ガス圧力、温度などの軸方向の変化について、これまでに発表されている例と似た結果が得られたが、温度保存領域はやや狭くまたその温度も低い。各種データは測定ごとに相当変動した。

(2) ソリューション・ロス反応の速度式を

$$R_S = -d(\text{CO} + \text{CO}_2)/dz = k_S^2(\text{CO}_2 - \text{CO}^*S)$$

と定義すると、速度定数 k_S^2 は

$$k_S^2 = 7.8 \times 10^6 \exp(-44300/RT)$$

となる。

(3) 石灰石分解反応速度はほぼ一定であつて、分解開始温度はおおよそ 780°C、終了温度はおおよそ 930°Cであつた。

(4) 酸化鉄の間接還元反応速度を

$$R_D^2 = d^R\text{CO}_2/dz = k_R^2(\text{CO} - \text{CO}^*R)$$

と定義すると、速度定数 k_R^2 は次のように表わされる。

$$k_R^2 = 25.6 \exp(-10000/RT)$$

(5) 炭素析出反応についてはデータのバラツキなどのため明確な形での数式表示はできなかった。

(6) 水性ガス反応 $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ は、千葉第1高炉に関する限り平衡には達していないようであつた。

(7) シャフト内の反応を分離解析した結果、温度保

存領域の存在あるいはその温度が、石灰石分解反応と密接な関係にあることがわかつた。

(8) シャフト上部の伝熱帯については、次式で温度プロファイルを与えることができる。

$$\frac{t_R - t_g}{t_R - t_{go}} = \exp(-bz)$$

ここで、定数 b は温度保存領域の温度 t_R によつて変化し、 $t_R = 700^\circ\text{C}$ で $b = 0.45$ 、 $t_R = 800^\circ\text{C}$ で $b = 0.21$ であつた。

(9) 温度保存領域は、反応の寄与のほかにその部分のガスの流量変動の影響も受け、ガス量が増すと縮小し高温側へずれる。

(10) シャフト部の圧力勾配は平均 0.44 cm 水柱/cm 層厚で、これから溶融帯の圧力勾配はおおよそ 0.9 cm 水柱/cm 層厚程度と推定された。

この研究に当り名古屋大学鞭巖教授に有益なご助言をいただき感謝致します。

文 献

- 1) E. SCHÜRMANN, W. ZISCHKALE and G. HEYNERT: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 13, p. 854~861
- 2) B. L. LAZAREV, B. I. KITAEV, and Ju. G. JAROŠENKO: Stal in English, (1961) 3, p. 162~167
- 3) B. L. LAZAREV, B. A. BOKOVIKOV, N. M. BABŠKIN, V. N. TIMOFEEV, V. V. CERVOTKIN and S. L. PRIVALOV: Stal in English, (1965) 6, p. 429~433
- 4) V. I. LOGINOV, S. M. SOLOMATIN, A. I. PARFENOV, N. M. KHARCHENKO and A. V. ZAGREBA: Stal in English, (1966) 11, p. 868~874
- 5) D. BÜLTER and A. von KLITZING: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 3, p. 108~119
- 6) E. SCHÜRMANN, H. Th. BRANDI, E. FLÄCHSENHAAR and W. ALTPETER: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 13, p. 665~673
- 7) 近藤, 原, 宮坂: 学振54委, 1098 化工 15
- 8) 岡部, 浜田, 渡辺: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S. 677~680
- 9) 児玉, 堀尾, 肥田: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 295~298
- 10) 安藤, 浜田: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1415~1417
- 11) W. O. PHILBROOK: J. Metals, 6 (1954) 12, p. 1396~1406
- 12) K. POLTHIER: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) 6, p. 453~462