

討2

高炉内における還元過程の調査

日本钢管 技術研究所 安藤 遼 福島 勤

○岸本純幸

1 緒 言

最近、高炉内諸現象に関する調査報告は、かなり提出されており、それらを大別すると、操業中にサンプラーを用いる、あるいは休風時を利用する等の方法と、吹き止め後、炉内を急冷して解体調査するものと、二通りの方法で進められているといつてよい。後者の方法は、外国では特にソ連において盛んであり、又、我国においても2、3の例が見られる。それぞれに大きな成果が得られているが、同時にそれらの結果には、種々の差異が見られ、未だ不明な点も少なくない。著者らは、以前に高炉内の構成状況、反応の進行状況を把握する目的で、当社の試験高炉について、炉内を樹脂で固める手段により、解体調査を実施したが¹⁾。今回は、さらに大型の試験高炉についての結果も一部判明したので、主に炉内の還元状況についてまとめ、報告する。

2 調査方法

2.1 試験高炉と吹き止め前の操業条件

解体調査した試験高炉は、図1に示すようなプロフィルで、最初のものは、炉内容積約 0.63 m^3 で、続いて解体調査した炉は、炉内容積約 3.2 m^3 でありほぼ5倍の大きさである。なお双方とも4本の羽口を備えている。以下小さい方の高炉をS.B.F.、大きな方をL.B.F.と簡略化して呼ぶこととする。それぞれの吹き止め前の操業条件は表1に対比させて示した。

表1 吹き止め前の操業条件

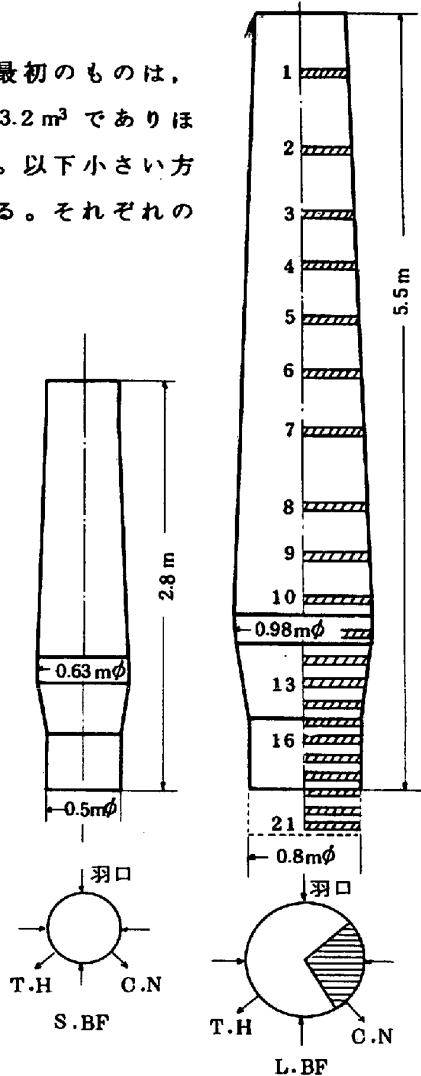
	S.B.F.	L.B.F.
装入原料	自溶性焼結鉱 高炉コークス	自溶性焼結鉱、ペレット 高炉コークス
コークス比	855Kg/T	420Kg/T
送風量	5.5Nm ³ /min	11Nm ³ /min
送風温度	950°C	950°C
出銑温度	1390~1400°C	1380~1390°C
出滓温度	1430~1440°C	1410~1430°C

2.2 急冷と樹脂注入

炉内の急冷は、吹き止め直後に出口をガス抜き口として炉頂から大量の窒素を流す方法によった。使用した窒素量はS.B.F.で約 1600 m^3 、L.B.F.で約 2600 m^3 である。以後自然放冷とし、十分冷えた後に、炉頂よりエポキシ系樹脂を注入し、全体が固化した後に炉を解体して内容物を取り出し各種の調査を試みた。

2.3 試料の採取と調整

分析試料の採取位置は、図1に斜線部分で示した。この場合、樹脂と各種の試料の分離及び調整は、トリクロニルエチレン中に数日間浸漬することにより樹脂を除いた後、手選に

図1 試験高炉プロファイル
(尺度 1/40)

よつて、焼結鉱、ペレット、メタル、スラグ、軟化物及びコークスに分け、それぞれ別途に粉碎し、さらに浮選、磁選を繰り返し行つて、最終的な分析試料を得た。

3. 調査結果

3.1 炉内状況について

図2はLBFの炉内容物の垂直断面から、焼結鉱、ペレット及びメタルの分布をトレースしたもので、コークスは中心部に多い。この図で、シャフト上部の5チャージは吹き止め後に装入したもので、吹き止め前の分布に比較し明らかな差が見られる。この事から装入物の分布に及ぼす送風量の影響は相当大きいことがわかる。又、SBFと同様、溶融するまできわめて良く層状分布を保つており、溶け落ちる位置は、どちらの場合も燃焼帯の上端から15~20cm上ではほぼ一致している。LBFについては荷の降下状況を知る目的で、電極カーボン製のマーカーを、吹き止め直前の数チャージ毎に装入した。これによれば、装入物が一様に降下していること、ボッシュ中央部あたりから炉芯が存在していること、又、羽口近傍の荷下がりが他に比して相当速いことが知られる。

3.2 シャフト部における酸化鉄の還元状況について

図3は、LBFの焼結鉱について、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、金属鉄の割合、還元率及びこれをO/Feに換算した値を示す。これらの値は、すべて羽口を通る垂直断面上の値で、その半径方向の分布を考慮して荷重平均的に求めた。又、等還元率曲線も図中に記入した。これによれば、半径方向の還元の進行度にかなりの差が見られ、炉の中心部と炉壁部で高く、その中间部で低い結果となっている。又、 Fe^{3+} はレベル3まで急速に減少し、 Fe^{2+} がこれに対応して増加している。レベル3以下では、 Fe^{3+} の減少は緩慢になり、 Fe^{2+} が減少しはじめると同時に金属鉄の生成が顕著になる。

図3 シャフト部の還元状況

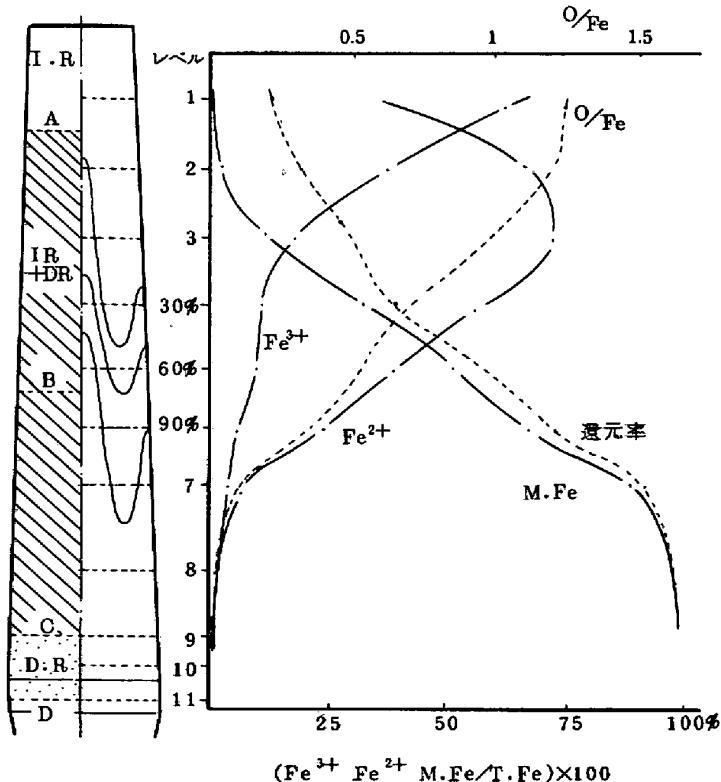


図4. 温度及びガス分布

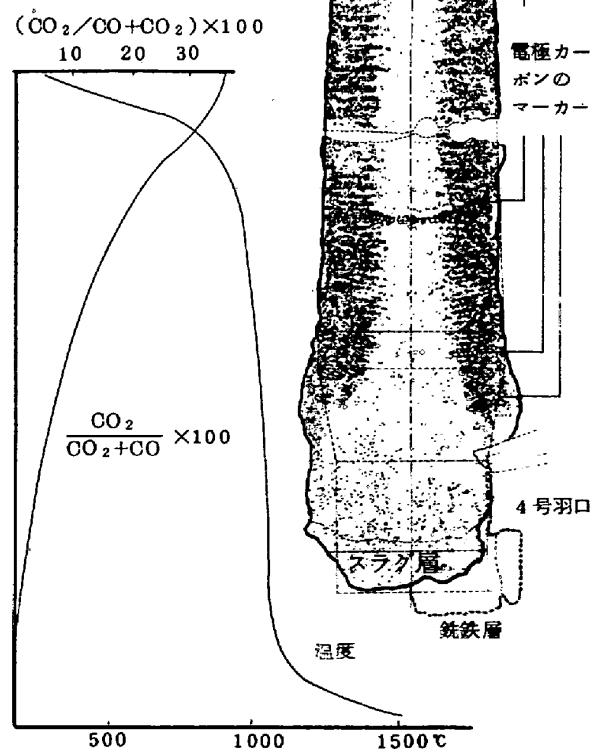
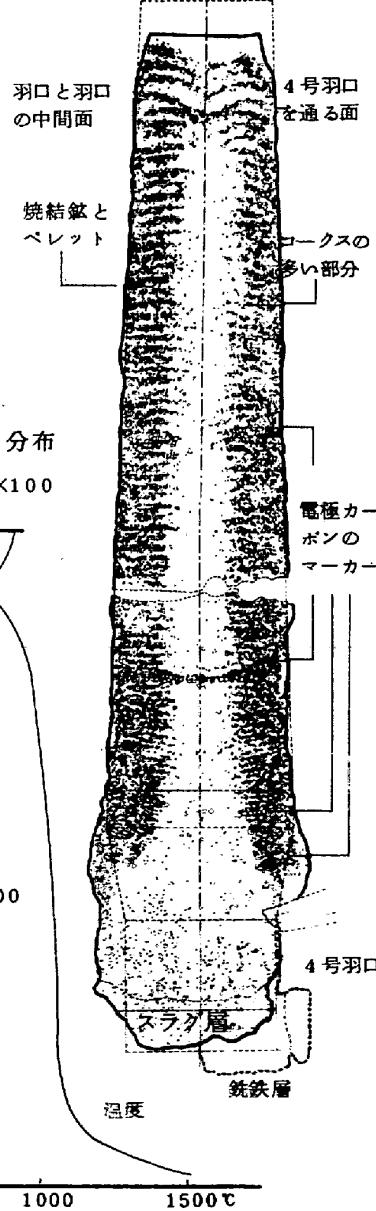


図2 炉内の状況



レベル 7において還元率 95%以上に達するが、それ以降の還元は一層緩慢となる。このことは、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の還元が、 FeO に対して優先的に行なわれること、又必ず FeO 段階を経ること²⁾、鉱石内部の未還元の FeO がシャフト最下部まで持ちこされることを示唆している。図 4 は操業中に実測された炉内温度、ガス組成を示すもので、 CO_2 の発生は、およそ 1100 °Cで始まることから、このレベル(図 3 のレベル C)以下では直接還元のみと考えてよい。図 5 は、温度に対して実測ガス組成をプロットしたもので、ブードアールの平衡線、 $\text{FeO}-\text{Fe}$ の平衡線も同時に示した。

この図で実測ガス組成とその平衡値の交点は、約 700~750 °Cであり、シャフトのほぼ全域がカーボンソリューションの領域に入ることになるが、約 900 °C以下では、カーボンソリューション反応がほとんど起こらない³⁾とすれば、直接還元の上限は²⁾

図 3 のレベル A に相当する。本試験高炉についての

操業線図による検討では、直接還元により奪われる酸化鉄中の O は、ほぼ 0.45 atm/Fe atm であり、直接還元と間接還元の重なる領域のはば中央のレベル(図 3 のレベル B)に相当する。上述の結果は、図 5において、ガス組成が 900 °C以上で $\text{FeO}-\text{Fe}$ の平衡線から急速にはずれ、 FeO の還元が活発になると同時に、カーボンソリューションの速度が増大する可能性とも対応している。直接還元が完了する位置は明確でないが、顕微鏡観察によれば、レベル 11 に至って FeO 組織はほとんど存在しない(写真 1)ことから、ほぼ直接還元も完了しているとみてよい。しかし溶け落ち直前の鉱石中にきわめて微量の FeO 組織が見られることもあり(写真 2)，

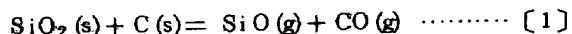
[写真 1] (×100) [写真 2] (×400)

このようなものは初期スラグ中へ混入していくと考えられる。

3.3 SiO_2 の還元状況について

炉下部における溶鉄中への Si の移行状況を、羽口を通る垂直断面について図 6 に示した。ボッシュ部で、溶け落ちの直後から急速に進み、羽口レベル下 15 cmあたりで、最大値の約 7%に達し、以後徐々に減少している。傾向としては SBF の結果と一致しているが、今回の方がより顕著である。羽口と羽口の中間部における値は相対的に低く、最大でも 4~5%であった。又、Mn, Tiについても同様の傾向が得られている。炉壁部での最大値(羽口先)は他に比して低いが、この部分では、溶銑粒の滞留時間が短いことによるとみられる。

最近、 SiO ガスを媒体とする Si の移行が注目されており、そのような機構を仮定し、今回得られた結果について平衡計算を行い、実際の Si 移行量と比較してみた。 SiO ガスの発生は、羽口先の高温部において、主にコークスアッシュ中の SiO_2 と C の反応による可能性が論じられている⁴⁾。



$\text{PCO} = 0.4$ とし、Elliott⁵⁾ らの集録したデータを用いて計算すると、本試験高炉では PCO が低いため、少なくとも $10^{-2} \sim 10^{-1}$ atm 程度の SiO ガスの発生が可

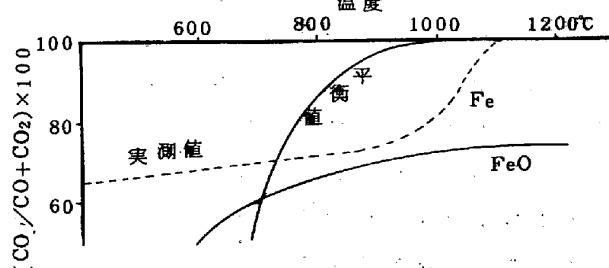


図 5 ガス組成と温度の関係

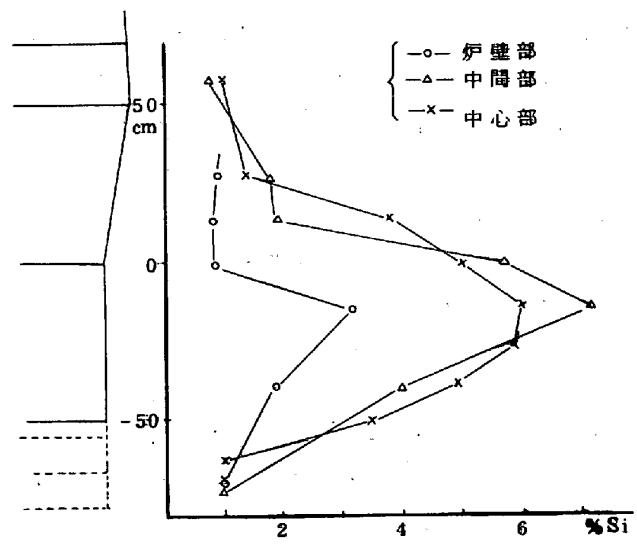
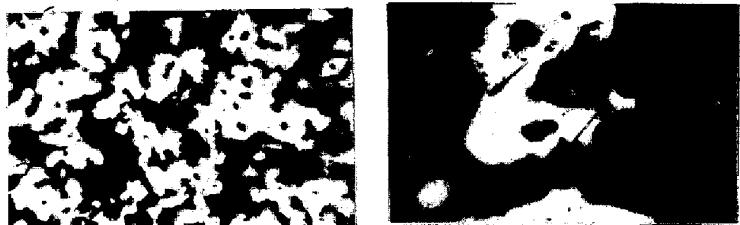


図 6 溶鉄中の Si の推移

能となる。このような P_{SiO} の値で、次式によつて、ボッショ部高さ方向のメタル中各C分析値における平衡Si濃度を、各々の相互作用係数を考慮して求めた。



$P_{CO} = 0.4 \text{ atm}$, 1500°C における結果を図7に示す。又、ボッショから羽口に至る各レベルの分析結果も図中に記入した。明らかに、実際のSi移行量は、平衡値よりかなり低い位置で、下降につれて増加している。次に、還元されたSiが再酸化されるものと考え、それがスラグ中に微量含まれるFeOによって行われるとして、平衡値を求めた。



炉床部における平均スラグ組成は、 $CaO 37\%$, $SiO_2 37\%$, $Al_2O_3 12\%$, $MgO 14\%$ で、Siが減少する領域で著しい変動は見られない。このようなスラグ中での $a_{SiO_2} = 0.05 \sim 0.1^6)$ とし、又 $N_{FeO} = a_{FeO}$ として、 $1500 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ における平衡値を求め、実際のSi移行量と共に図8に示した。これによると、分析された値は、湯溜り部で平衡値にかなり近いが、スラグ層より上方へ行くにつれて、著しく平衡よりずれることになる。以上のことから、反応[1, 2, 3]によってSiが移行している可能性は大きいと考えられる。

4. 結 言

試験高炉内を樹脂で固める方法により調査した結果、(1) 荷の降下に伴つて、炉内の鉱石類、コークスはそれぞれ、炉壁部、中心部へ寄せられる傾向が見られた。(2) 電極カーボンのマーカーによつて、溶け落ち直前まで荷は一様に降下し、ボッショ中央部あたりから、コークスの流動化しない部分のあること、羽口近傍の荷下がりが顕著であることが知られた。(3) シャフト部の還元は、羽口を通る垂直断面において、炉壁部と中心部で速く、その中間部で遅い。直接還元の領域の上限と、間接還元の下限は、それぞれ図3のおよそレベルA, Cに相当すると考えられる。(4) 溶鉄中Siの推移は、溶け落ち後急速に増加し、羽口レベル付近で最大値4~7%に達し、以下徐々に酸化されている結果となつた。これらの値を、熱力学的な計算によつて検討した結果、反応[1, 2, 3]によつて推移する可能性が知られた。

[参考文献]

- 1) 学振第54委員会資料(日本钢管技研), 54委-1157 (July, 1970)
- 2) Ladislaus Visnyoszky : Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), S. 733/8
- 3) 宮坂, 近藤:鉄と鋼, 第54委, 1968, P. 1427/1431
- 4) 大谷, 徳田:学振第54委員会, 反応小委員会資料(Dec. 1968)
- 5) J.F. Elliott, et.al : Thermochemistry for Steelmaking Vol II (1963)
- 6) Richard H. Rein et.al : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) P. 415/25

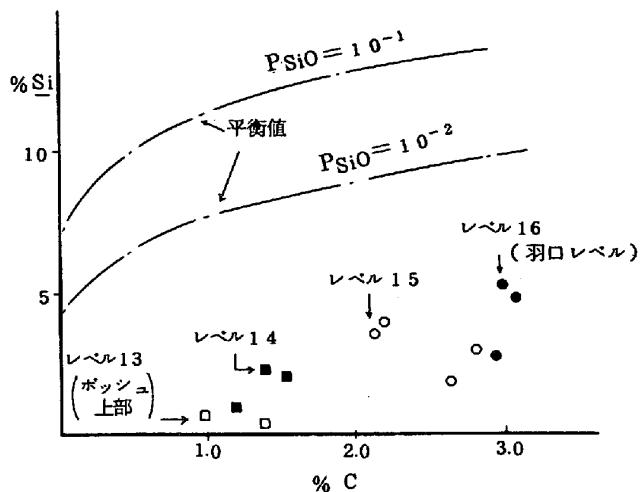


図7 溶鉄中Cに対するSiの平衡値

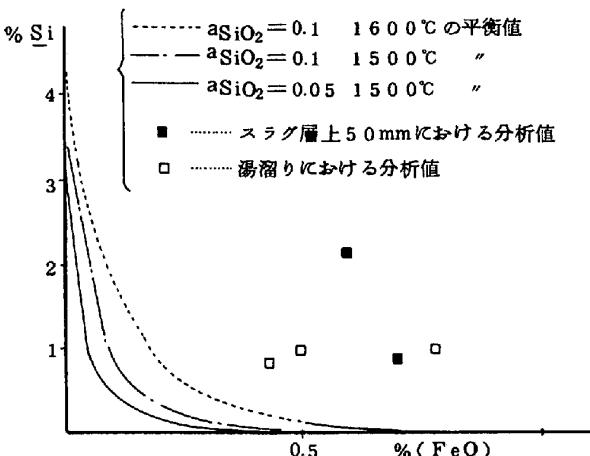


図8 スラグ中FeOに対するSiの平衡値