

UDC 669.162.267.4 : 669.162.16 : 662.753.325

論 文

## 高炉への石灰-重油スラリー噴射の研究\*

田島喜久雄\*\*・城本 義光\*\*\*・金山 有治\*\*\*\*

奥野 嘉雄\*\*\*\*・岡本 晃\*\*\*\*\*

## Study of Lime-Slurry Injection into Blast Furnace

Kikuo TAJIMA, Yoshiteru JŌMOTO, Yūji KANAYAMA,

Yoshio OKUNO, and Noboru OKAMOTO

## Synopsis:

The effects of injection of lime-oil slurry through the tuyeres were studied with the use of modelling instruments, and full scale tests of injection into blast furnace were carried out at Muroran Works, Nippon Steel Corp., Japan.

Following results were obtained.

(1) Degree of sulphur distribution coefficient between pig iron and slag under the condition of an operating blast furnace was only 20-40% compared with the equilibrium to be obtained.

(2) Sulphur content of pig iron drops was reduced rapidly in fluidized lime fines. Lime fines reacted mostly in melted zone of materials so that those slag basicity was increased. The dropping temperature of melted materials, however, did not rise in proportion to injection rate of lime, when the parts of the amount of lime in the burden materials charged into the furnace top were replaced beforehand by the equivalent amount of injected lime fines.

(3) Lime-oil slurry injection tests through all the tuyeres of Muroran No. 1 blast furnace showed that 25% of sulphur content of pig iron was reduced at the lime injection rate of 20 kg/t-p, and permeability of the melting zone was improved without producing the viscous slag.

## 1. 結 言

最近、良質の石炭が不足してきたため、コークス中の硫黄分が高くなりつつある。また、コークスの代替燃料として送風羽口から噴射される重油も低硫黄分のものの入手が困難になつてきている<sup>1)</sup>。このため高炉炉内に入る硫黄量が次第に増加するすう勢にあり、溶銑中の硫黄分を低減できる技術の開発が望まれている。

従来より、溶銑中の硫黄分を低くするため、高炉炉床部の銑滓塩基度を高くして脱硫率の向上を図る方法がとられているが、現状の塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  で 1.2~1.3) が限度であり、これ以上の上昇は、銑滓の流動性を悪くして炉下部の通気性を阻害するので、炉況の保持を困難

にする。高炉にとって、銑滓塩基度の低い酸性操業のほうが、炉下部の熔融帯で形成される銑滓の流動性をよくするので炉況の保持がしやすい。一方、塩基性操業では通気性を悪くするが、脱硫に対して有効である。したがって、熔融帯の銑滓は酸性のほうが、また炉床部の銑滓は塩基性であるほうが望ましい<sup>2)</sup>。

送風羽口から、石灰粉などの塩基性溶剤を、炉頂部からの装入石灰石とおきかえる形で噴射すれば、熔融帯の銑滓成分は酸性に、炉床部の銑滓成分は塩基性に保持できる、いわゆる、酸性塩基性同時操業が行なえるようになる。この操業が行なえれば噴射した石灰粉などの溶剤による炉内ガス中硫黄分の吸収、滴下溶銑粒との接触による脱硫効果、および熔融帯の通気性改善による生産性

\* 昭和 49 年 7 月 8 日受付 (Received July 8, 1974)

\*\* 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 工博 (現 韓国科学技術研究所) (Muran Works, Nippon Steel Corp.)

\*\*\* 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 工博 (現 室蘭工業大学) (Muran Works, Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muran Works, Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

\*\*\*\*\* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R&D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

の向上効果などが期待できるものと考えられる。

筆者らは、この考えにもとづき、安定した炉況を維持しつつ炉床部の溶銑中の硫黄分を低減する技術を開発すべく、送風羽口からの石灰・重油スラリー噴射法の研究に着手した。石灰粉を重油に混合してスラリーとして噴射する方法をとつたのは、粉塵の発生を伴わず液体として噴射できるとともに、従来の重油噴射設備がそのまま使用できる利点があるためである。

研究にあたっては、石灰粉による炉内での脱硫効果や石灰粉の滓化状況などについて基礎および予備試験で検討を行なったのち、高炉での操業効果を確かめるため、室蘭製鉄所第 1 高炉で石灰スラリー噴射試験を実施した。

本報告はこれらの基礎試験から工業化試験までの研究結果について述べたものである。

## 2. 基 礎 試 験

### 2.1 高炉炉内での脱硫平衡到達度

石灰スラリー噴射法の研究を始めるにあたり、まず、操業高炉内の溶銑と鉾滓間の脱硫平衡到達度について測定を行ない、炉内での脱硫率がさらに向上できる余地があるかどうかを検討してみた。

高炉内の脱硫は、おもに炉腹・朝顔部から炉床部にかけて進むとされているが<sup>3)4)</sup>、“仕上げ”脱硫は炉床部の鉾滓・溶銑間においてなされる。したがって、炉内の脱硫性を知る指標としては鉾滓・溶銑間の硫黄分配率  $(S)/[S]$  が有効である。現状の高炉内での  $(S)/[S]$  は通常 20~60 の値の範囲にあるが、多くの研究者によつて提出された平衡式から求まる  $(S)/[S]$  ははるかに高い値を示している<sup>5)6)</sup>。

高炉の出銑樋より同時に採取した銑鉄と鉾滓をタンマン電気炉に組込んだ黒鉛のつぼ内で溶解し、攪拌脱硫した結果、高炉出銑時よりさらに脱硫は進行し、1 hr の攪拌によつて溶銑中の  $[S]$  は 0.027~0.046% から 0.015~0.026% へとほぼ半減した。実験温度は 1450°C と 1500°C にとつたが、差はあまりなく攪拌による効果のほうが大きくでている。使用したるつぼは内径 65 mm、深さ 120 mm のもので、所定温度まで銑鉄と鉾滓を別個に溶解したのち、鉾滓を溶銑表面に落とし、黒鉛製の攪拌棒で攪拌する方法をとつた。溶銑と鉾滓を 3 hr 攪拌するとほぼ平衡に達し、その平衡値は BELL の実験式<sup>7)</sup>によつて計算される値とほぼ一致した。

鉾滓成分がかなり変化した時期の高炉鉾滓の平衡硫黄分配率 ( $L_{S^0}$  の記号で示す) を BELL の式から計算し、実際に得られた硫黄分配率 ( $L_S$  の記号で示す) と比較し

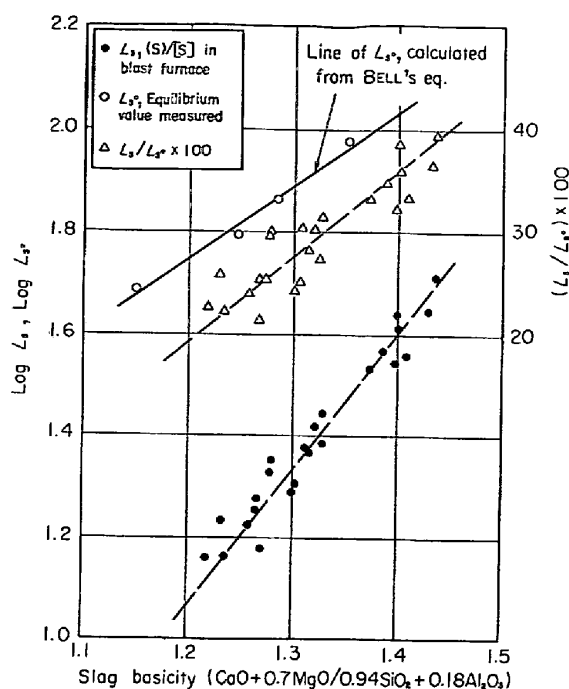


Fig. 1. Degree of desulphurization rate in blast furnace and  $L_S$ - $L_{S^0}$  ratio.

てみると Fig. 1 のようになる。なお、図中に試験装置で測定した平衡硫黄分配率もあわせて示した。

図から明らかなように、脱硫平衡到達度 ( $L_S/L_{S^0}$ ) は鉾滓の塩基度  $((CaO+0.7 MgO)/(0.94 SiO_2+0.18 Al_2O_3))$ , BELL's ratio とよばれる) とともに増加するが、塩基度が 1.2~1.4 の範囲では、20~40%と低い値にとどまっている。

攪拌脱硫試験の場合でも、平衡に達するまでに約 3 hr を必要とするので、脱硫平衡到達度を上げるには単に溶銑と鉾滓間の接触時間を長くするだけでは不十分である<sup>8)</sup>。したがって、石灰粉の噴射によつて、炉床部に至る前に石灰粉と滴下溶銑粒と接触させて溶銑中の硫黄分を減じて羽口近傍で脱硫を進めることは有効であると判断された。

### 2.2 石灰粉と滴下溶銑粒間の脱硫効果

送風羽口を通じて燃焼帯内に噴射された石灰粉は、旋回ガス流によつて分散されたのち、上部コークス層を通過して滴下してくる溶銑粒と接触しつつ、溶融帯中に吹き上がっていくものと想定される。したがって、石灰粉による脱硫は、おもに燃焼帯上端付近で吹き上がった石灰粉が単体、もしくは鉾滓中に部分的に濃縮した形で溶銑粒と接触して進むものと判断された。これらの状態を再現することは非常に困難なので、ここでは、石灰粉の脱硫効果が期待できるとすれば前者のケースであろうと考え、モデル試験装置をもちいてその効果を確認めた。

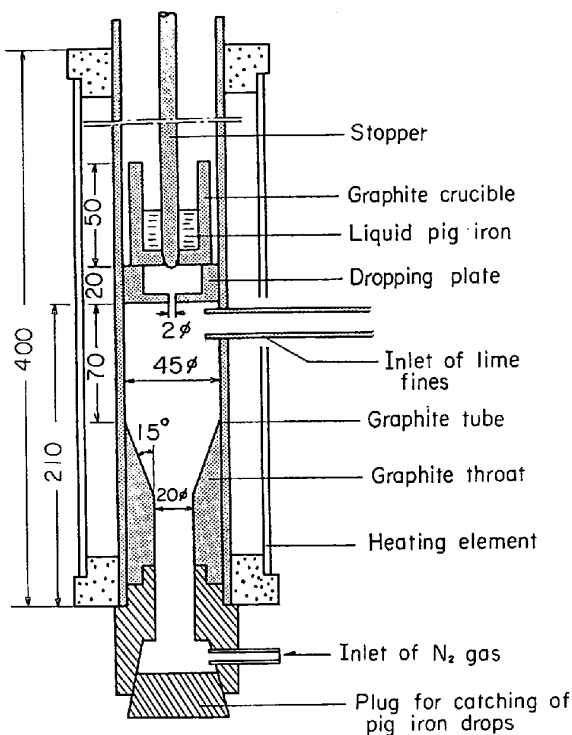


Fig. 2. Experimental apparatus for measuring of desulphurization rate of pig iron drops in fluidized bed of lime fines.

試験装置は Fig. 2 に示す装置をタンマン電気炉にくみこんだものである。窒素ガスを流しながら所定温度まで昇温したのち、石灰粉を装入口からおしこみ流動層を形成させる。こののち、銑鉄溶解するつぼのストッパーを引抜いて目皿上に溶銑を落とし、目皿 (2 mm  $\phi$  孔 $\times$ 3個) から溶銑粒を流動層中に滴下させる。試験条件は次の通り。

雰囲気温度 1500, 1600, 1700°C. 窒素ガス流量 20 l/min. 溶銑量 10 g. 石灰粉, CaO と CaCO<sub>3</sub> の試薬. 石灰粉量, CaO 試薬の場合, 6 g, CaCO<sub>3</sub> の場合, 13.6 g (CaO 成分が等量になる値). 粉粒径 150~325 メッシュ.

銑鉄試料は [C] 4.51%, [Si] 0.34%, [Mn] 0.73% の成分のものを母材として, [S] が 0.064, 0.088, 0.206% となる 3 種類のものを作成した。

溶銑粒は高温の石灰粉流動層中を滴下させることにより, Fig. 3 に示すように大幅に脱硫される。脱硫率は流動層の温度が高くなるほど、また、CaCO<sub>3</sub> 粉より CaO 粉の流動層のほうが大きくなる。なお、溶銑母材中の硫黄分と石灰粉の粒径を変えて実験したが、脱硫率への影響は確認できなかった。一方、流動層下部の傾斜管壁面に石灰粉を堆積させ、ここに溶銑粒を滴下して接触させる実験も行なつたが、この場合は、硫黄分 0.088% と

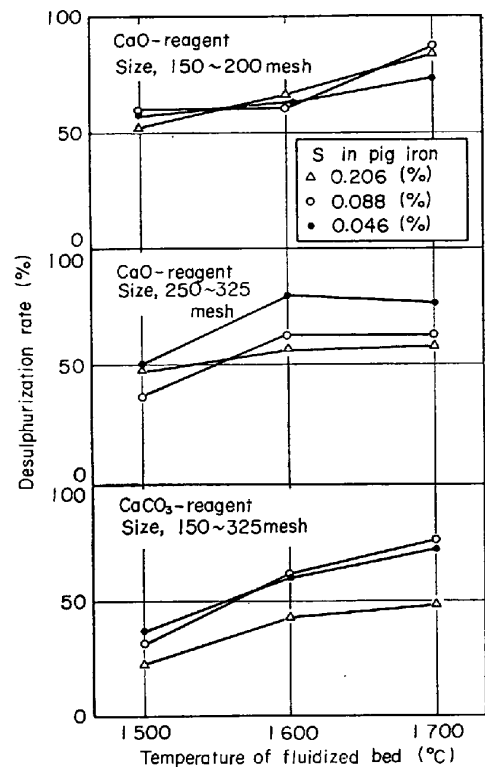


Fig. 3. Desulphurization rate of pig iron drops in fluidized bed of lime fines.

0.206% の銑鉄試粒では 90.6% と 89.8% の高い脱硫率が得られた。

したがって、2000°C に近い高炉の羽口先燃焼帯の境界面で石灰粉と溶銑粒の接触が多くおこるとすれば、脱硫効果は期待できると考えられる。

### 2.3 石灰粉の滓化状況

噴射した石灰粉が熔融帯ですみやかに滓化すれば、熔融帯の通気性を阻害することはない。しかし、石灰粉の滓化がおそいと熔融帯下部で局所的に石灰粉濃度が高くなり、熔融物の流動性を悪くして通気性を阻害する。このため石灰粉の熔融帯での滓化状況について検討した。

試験装置は Fig. 4 に示す装置をタンマン電気炉にくみこんだものである。底部を目皿状とした黒鉛るつぼ内に予備還元した自溶性焼結鉍とコークスの混合物を入れ、下部から還元ガス (CO 33% + N<sub>2</sub> 67%) を流量 20 l/min の割合で流しながら所定の昇温速度で 1350°C まで加熱する。昇温速度は 1000°C までは 40°C/min, 1000~1350°C の間は 5°C/min である。1350°C に達したのち、5 min で 1400°C 以上の所定の試験温度まであげるが、1400°C になつた時点からガス噴出管を通して石灰粉の吹込みを開始する。試験温度での保持時間は 15 min とし、この時間中吹込みを継続する。試験後に窒素ガスを 20 l/min の割合で流して冷却し、黒鉛

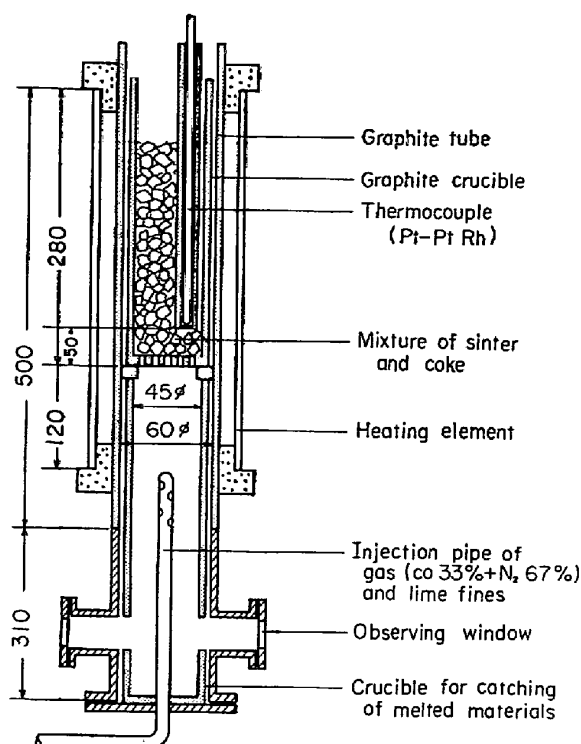


Fig. 4. Experimental apparatus for measuring of slagging of injected lime fines (CaO-reagent).

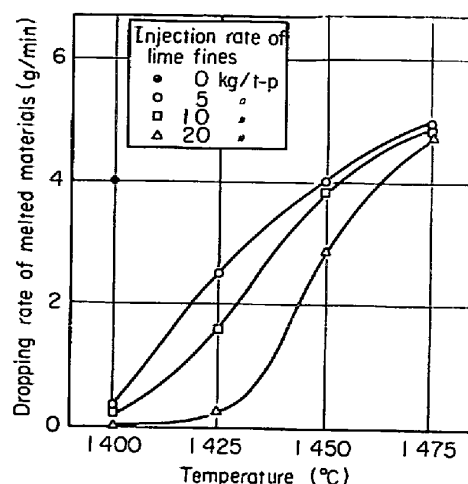
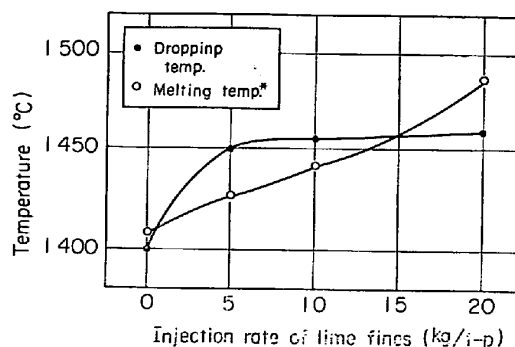


Fig. 5. Influence of temperature on the dropping rate of melted materials at various injection rate of lime fines.



\* Melting temperature of materials which lime ore equivalent to lime fines by weight was added to, instead of injection.

Fig. 6. Relation between injection rate of lime fines (CaO-reagent) and temperature for securing the dropping rate of melted materials of 4g/min.

管底部に滴下した鉍滓量を測定する。

供試料は粒径 5~10 mm の予備還元した焼結鉍 (CaO/SiO<sub>2</sub>, 1.16. 還元率 35.6%) とコークスを 3 対 1 の重量比で混合したものを使用した。装入量は 400 g である。また、石灰粉は -250 メッシュの CaO 試薬を使用し、吹込み量は 4, 8, 16 g/min の 3 種類選んだ。この量は 銑鉄 t 当たりの吹込み量に換算すると 5, 1, 20 kg/t-p に相当する。

石灰粉を吹込んだ場合の熔融層温度と熔融物滴下量との関係を Fig. 5 に示す。吹込まない場合と同等の滴下速度を維持するに必要な温度 (以下は滴下必要温度とよぶ) は石灰粉の吹込み量の増加とともに上昇する。

4 g/min の熔融物滴下速度を保持するに必要な温度と石灰粉吹込み量との関係をみると Fig. 6 のようになる。石灰粉 5 kg/t-p の吹込みにより滴下必要温度は約 50°C 上昇するが、吹込み量をこれ以上にましてもあまり上昇しない。なお、まえもつて石灰粉と等量の石灰石を加えた焼結鉍についても熔融温度を測定し、その結果を Fig. 6 に示すが、石灰石の添加量にほぼ比例して上昇している。石灰粉の噴射量がほぼ 15 kg/t-p 以上になると、石灰粉を吹込んだときの滴下必要温度のほうが熔融温度より低くなっている。

滴下必要温度は、石灰粉吹込み量の少ない範囲で急上昇しているが、これは少量でも熔融層下端で濃縮し、熔融物の流動性を悪くして滴下を困難にするためと考えられる。しかし、熔融層下端の濃縮部分を滴下させるに十分な温度が与えられれば、滴下が逐次生ずるので、吹込量をましても熔融層下端で多く濃縮することなく、石灰粉の滓化が進むものと考えられる。

一方、石灰粉の熔融層での反応割合を調べるため、熔融層温度を 1400°C に保持して 20 kg/t-p の石灰粉を 15 min 吹込んだ。熔融物試料の成分変化から反応量を調べた結果では、吹込み石灰粉の 93% が反応していた。また、シャフト部での反応量を推定するために、装入物試料を 1000°C の温度に保持して石灰粉を 60 min 吹込み、試料中の CaO 分の増加量を調べたが、反応はほとんどみられなかった。したがって、高炉に石灰粉を噴射

した場合も、吹込んだ石灰粉の多くは熔融帯で反応するものと判断された。

石灰粉が熔融帯で反応し、かつ、Fig. 6 に示すように吹込み量が 5 kg/t-p をこえても滴下必要温度を急上昇させることはないで、炉頂からの装入石灰石と等量置換する形で石灰粉を噴射した場合、熔融帯温度が大幅に高くなる危険はないものと考えた。

#### 2-4 石灰粉およびスラリーの性状

石灰粉を重油スラリーとして高炉に噴射する利点は緒言で述べたとおりである。スラリーの輸送および噴射にあたり、あらかじめ石灰粉の粒度構成、スラリーの粘度、スラリー中石灰粉の安定性などについて調査した。

噴射にもちいた石灰粉は石灰石焼成キルンから発生したサイクロン粉である。サイクロン粉はキルン内で発生する微粉を捕集したもので、Ignition loss から計算すると粉中には  $\text{CaCO}_3$  73.7%,  $\text{CaO}$  18.7% 含まれることになる。サイクロン粉の粒度は最大 1.17 mm であるが 90% 近くは 0.1 mm 以下の粒で占められている。この程度の粒径であれば、3 mm 以下の粒度を含む粉炭を使用して石炭・重油スラリーを噴射した経験からみて<sup>9)</sup>、噴射バーナーなどが閉塞する危険はない。石灰粉と混合する重油は高炉に噴射されている C 重油である。サイクロン粉と C 重油の性状を Table 1 に示す。

石灰スラリーの粘度は回転式粘度計を用いて測定した。各スラリー温度と石灰粉濃度における粘度を Fig. 7 に示す。石灰粉濃度が 40 wt% 以下であれば、粘度の上昇はあまり大きくない。石灰スラリーの比重も浮秤法により測定したが、30, 40 wt% の濃度で、1.12, 1.22 g/cm<sup>3</sup> (測定温度 90°C) の値が得られ、計算値とほぼ一致した。なお、石灰粉が重油中で凝集したり、泥化する傾向は認められなかった。

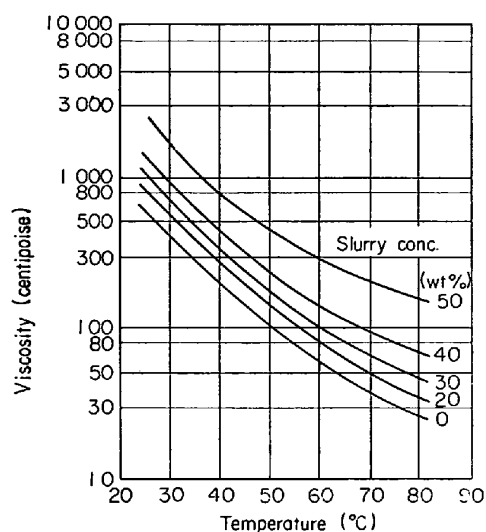


Fig. 7. Viscosity of slurry of lime fines and heavy oil.

石灰粉のスラリー中での安定性は輸送管もしくはタンク内で沈降するか否かによるが、石灰スラリーを 10 cm/sec 以上の流速で流すことにより、沈降が生じないことを確かめた。すなわち、輸送管内のスラリー流速を種々変えて測定した輸送圧損失値を POISEUILLE の圧損式に入れ見掛け上の粘度を求めた。この粘度は流速が大きく沈降が生じない場合は一定値を示すが、沈降が始まると急上昇する<sup>9)</sup>。このときの流速が安定して流れるための限界値である。垂直および水平の輸送管内で沈降を生じない限界流速値を求めたが、その値は、それぞれ GONCHAROV と SPELLS が提案している実験式の計算値とほぼ一致した<sup>10)11)</sup>。実測値と計算値との比較を Fig. 8 に示す。

実際に噴射する場合の管内流速は噴射流量からみて、30~100 cm/sec の範囲にあるので、管内で石灰粉が沈降する危険はないと判断した。

Table 1. Properties of lime fines and heavy oil.

Lime fines caught by cyclone of calciner

| Chemical composition (%) |                  |                                |      |       |          | Size distribution (%) |             |              |            | Mean dia. (mm) |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|----------|-----------------------|-------------|--------------|------------|----------------|
| CaO                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | S     | Ig. Loss | 14~48 mesh            | 48~150 mesh | 150~250 mesh | > 250 mesh |                |
| 58.91                    | 2.96             | 2.90                           | 2.05 | 0.275 | 31.99    | 3.00                  | 8.57        | 30.83        | 57.60      | 0.079          |

Heavy oil

| Chemical composition (%) |       |      |      |      |                  | Carbon residue (%) | Specific gravity | Calorific value (gross) (kcal/kg) | Calorific value (net) (kcal/kg) |
|--------------------------|-------|------|------|------|------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| C                        | H     | N    | O    | S    | H <sub>2</sub> O |                    |                  |                                   |                                 |
| 83.68                    | 11.61 | 0.31 | 0.43 | 2.57 | 1.40             | 7.86               | 0.945            | 10 262                            | 9 627                           |

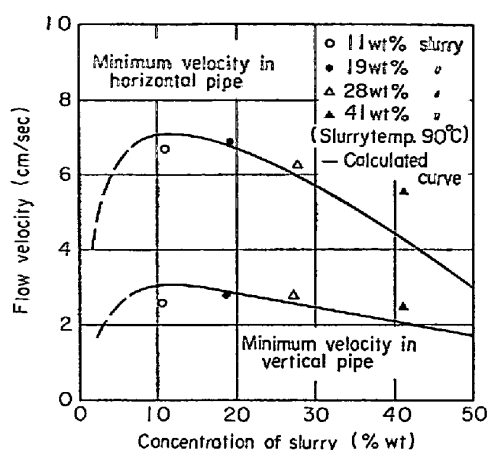


Fig. 8. Minimum flow velocity of slurry for securing the suspension of lime fines in pipe (dia. 2 inch).

### 3. 予 備 試 験

#### 3.1 石灰スラリーの燃焼状況と燃焼ガス中硫黄分の吸収

石灰スラリーを送風羽口から噴射した場合、重油の燃焼に対する石灰粉の影響および石灰粉による燃焼ガス中硫黄分の吸収効果が考えられたので、これらの点を中間規模の燃焼炉をもちいて検討した。

燃焼炉の概略寸法を Fig. 9 に示す。試験に供した石灰粉と重油は Table 1 に示す性状のものである。スラリーの石灰粉濃度は 40 wt% とし、噴射流量は 0.2~1.0 l/min の範囲とした。燃焼用バーナーは空気もしくは蒸気で霧化する 2 重管構造のものを使用した。2 次空気は別のブローパイプで供給した。燃焼ガス中の亜硫酸ガス（以下、 $\text{SO}_2$  と記す）の分析は、ダストの多い高温ガスでも処理できるようにガス採取用導管を改良した以外は、JIS 法の手順にしたがつた。そのほかの燃焼ガス成分の分析はガスクロ式とオルザット式分析計を併用して行なつた。

石灰スラリーと重油単味を噴射した場合の燃焼状況を Photo. 1 に示すが、両者の間に特に差は認められない。また、空気霧化と蒸気霧化による燃焼状況も調べたが、同じく大きな差は認められない。なお、使用空気量は理論空気量の 0.9~1.2 倍の範囲とした。

石灰スラリーと重油単味の燃焼温度（シース熱電対で測定した火焰最高温度）は 1300~1400°C であつたが、この値は入・出熱のバランスから求めた理論燃焼温度のほぼ 67% に相当した。実測した燃焼温度と計算燃焼温度（理論燃焼温度の 67% に相当する温度）と比較してみると Fig. 10 のようになる。空気霧化の場合、重油単

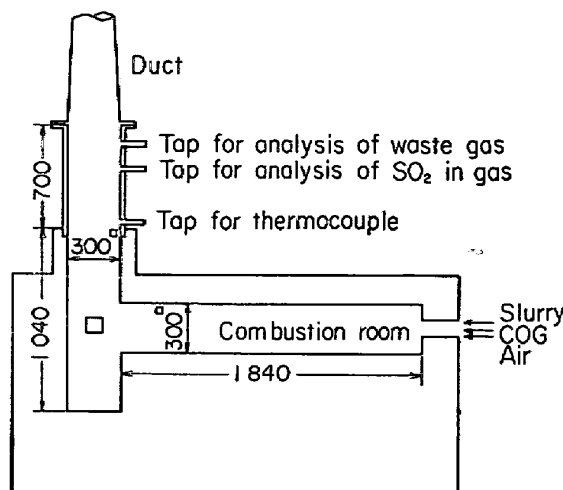


Fig. 9. Experimental combustion furnace of lime-oil slurry.

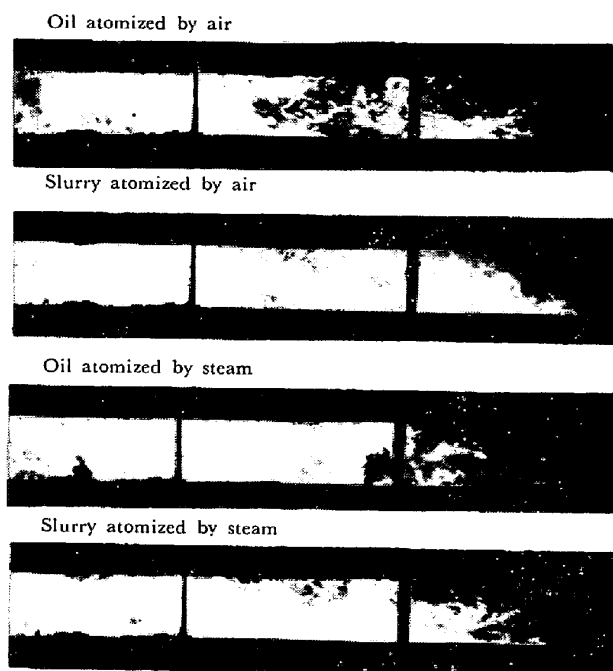


Photo. 1. Appearance of combustion flame of oil and lime-oil slurry in experimental furnace. (Shutter speed 0.001 sec. injection rate 0.5 l/min).

味にくらべて、等量の重油を担体として石灰粉を添加したスラリーの燃焼温度は、40 wt% の場合、30~50°C と低くなる。また、空気霧化にくらべ、蒸気霧化の場合の燃焼温度は重油単味、スラリーともに 40~60°C 低くなっている。

燃焼ガス中硫黄分の石灰粉による吸収効果は燃焼室から排出する石灰粉の硫黄吸収量および燃焼ガス中の  $\text{SO}_2$  分を分析することによつて求めた。

燃焼室出口付近における石灰粉の硫黄吸収量から求めた脱硫率は 3% 程度にとどまつた。なお、9 m 近い煙道

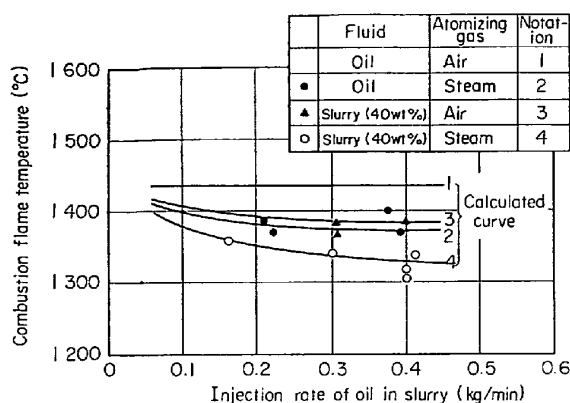


Fig. 10. Comparison of observed and calculated flame temperature of oil and lime-oil slurry.

を経たあとの石灰粉についても同様に調べたが、この場合は 9~20% の脱硫率を示した。脱硫率の算出には石灰粉が全量煙道から排出されるとしたが、実際には燃焼室で一部沈積するものもあつたので得られた脱硫率は必ずしも正確ではない。

一方、燃焼ガス中の  $\text{SiO}_2$  分を石灰スラリーと重油単味の噴射時にそれぞれ分析し、その濃度差を比較することにより、石灰粉の脱硫効果を調べた。 $\text{SO}_2$  分析用の炉内ガス採取位置は Fig. 9 に示すとおりである。

なお、燃焼ガス中の硫黄分はガス中の酸素ポテンシャルが低いと完全に  $\text{SO}_2$  とならないので、硫黄分の全量を正確に測定することはできない。燃焼ガス中の  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  と (測定硫黄分)/(理論硫黄分) との関係を調べた結果、 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  の値が 0.1 以上になった場合に (測定硫黄分)/(理論硫黄分) の値が急激に低下してガス中の硫黄分が全量  $\text{SO}_2$  の形で検出できなくなることを確かめた。したがって、 $\text{SO}_2$  分析時には理論空気量以上で、かつ、燃焼ガスの  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  の値が 0.1 以下となるように保持した。

この条件は、羽口先の  $\text{CO}_2$  濃度が高い領域だけにしか該当せず、羽口先コークスの燃焼によつて生ずる  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{S}_2$  などのガスの吸収効果は確認できないが、少なくとも、羽口先で燃焼する重油中の硫黄分の石灰粉による吸収効果は概略推定できると考えた。

このような条件で求めた燃焼ガス中  $\text{SO}_2$  分と噴射量との関係を図示すると Fig. 11 のようになる。石灰スラリー噴射時の  $\text{SO}_2$  分は重油単味の場合よりわずかに低い程度であり、これから計算される脱硫率は採取した石灰粉の硫黄吸収量から求めた 3% 前後の脱硫率とほぼ一致する。

石灰粉と燃焼ガスの接触時間は、試験炉の場合、0.3~

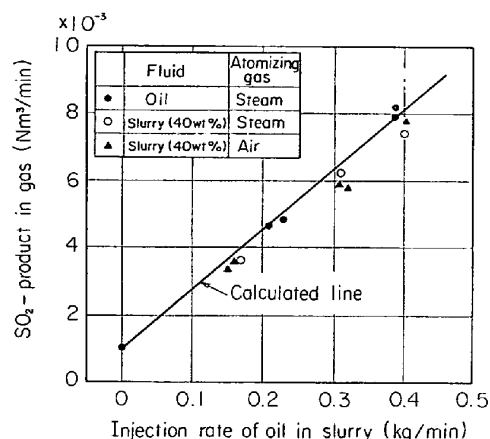


Fig. 11. Comparison of observed and calculated  $\text{SO}_2$ -product in combustion gas.

0.5 sec であるのに対し、高炉の羽口先燃焼帯内では 0.1~0.2 sec と少ないので、燃焼帯内での石灰粉による重油中硫黄分の吸収効果は、燃焼帯温度が高いことを考慮しても、試験炉でえられた程度の効果にとどまるものと考えられる。

### 3.2 高炉モデル試験炉への石灰スラリー噴射試験

ここでは噴射に伴う操業への影響を確かめるため、高炉のシャフト下段以降をモデルとして、中間規模の試験炉を製作し、石灰スラリーの噴射試験を実施した。

本試験炉では、おもに石灰スラリー噴射時の溶融帯における脱硫状況および  $\text{CaO}$  分布、通気性の難易などを検討した。

#### 3.2.1 試験炉および方法

試験炉の構造を Fig. 12 に示すが、炉内径は 300 mm

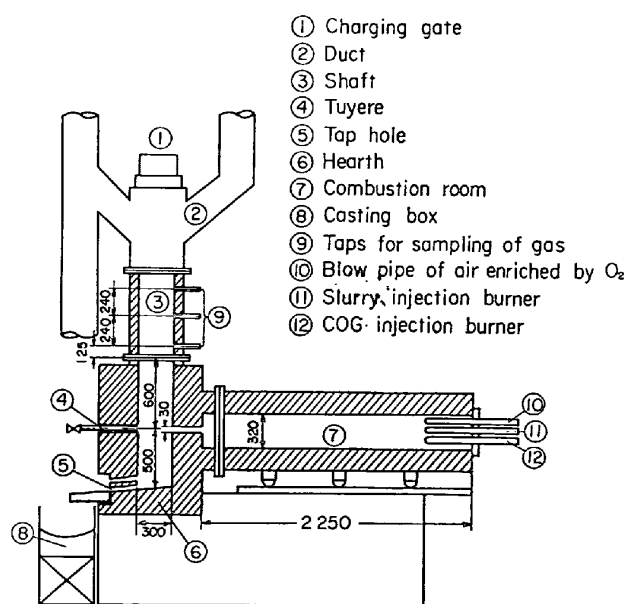


Fig. 12. Experimental furnace designed for analogy in the lower parts of blast furnace.

羽口から炉頂までの高さは1350 mmである。羽口先の燃焼帯が小さいので、石灰スラリーは燃焼室で燃焼させたのち羽口を通して炉内に吹込むようにした。羽口は燃焼室用羽口以外に3カ所設け、それぞれに酸素富化した空気を流した。装入は炉頂ホッパー底部のゲイト弁を開くことにより行なつた。シャフト部には3レベルにガス採取孔(ガス温度・圧力測定孔併用)を設置した。

試験はほぼ次のような工程にしたがつて行なつた。すなわち、当初、コークスのみを装入して送風し、炉体を加熱する。その後、装入物が200 mm降下するごとに予備還元した焼結鉱とコークスを2.5対1の重量比で混合し装入した。初めの混合物が羽口上500 mmのレベルに到達したのちは100 mm降下するごとに装入する。なお、装入レベルは羽口上1.0mにとつている。石灰石は重油単味噴射の場合のみコークスの7 wt%に相当する量を炉頂部から混合装入した。これは熔融帯から滴下する鉱滓の塩基度が石灰スラリー噴射時の場合と同等になるようにしたものである。

使用した焼結鉱はあらかじめ20%程度還元した自溶性焼結鉱(塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>), 1.25)である。コークスは高炉用コークスである。粒度はそれぞれ5~25 mm, 18~40 mmである。

ガスの採取、圧力・温度の測定は混合装入物が羽口レベルに到達してから行ない、測定後はただちに窒素ガスを吹込んで炉内と燃焼室内のガスを置換し、そののち、燃焼室と3カ所の羽口から蒸気を入れて炉内内容物を急冷した。

石灰粉の噴射量は送風条件と装入物性状から銑鉄生成速度を求め、これを基準として銑鉄t当たり40 kgになるように設定した。スラリー中の石灰粉濃度は33.3%になるように調整したが、実績ではいくらか高くなつた。送風条件は空気流量1.7 Nm<sup>3</sup>/min, 酸素流量0.3 Nm<sup>3</sup>/min, 霧化蒸気流量0.3 m<sup>3</sup>/minにそれぞれ設定した。ガス中硫黄分の分析は、採取ガスと空気とを加熱器内で燃焼させ、SO<sub>2</sub>の形にしてからJIS法の手順にしたがつて行なつた。

### 3.2.2 試験炉の操業結果

スラリーおよび重油単味噴射時の操業状況とガス成分・圧力・温度測定値を一括してTable 2に示す。両試験を比較して、温度、圧力に有意差は認められず、また、スラリー噴射によつて特に操業が悪化することはない。CO濃度が各試験で異なるのは富化酸素流量の変動によるものと考えられる。

蒸気冷却したあとの炉内内容物の状況を観察したが、その外観は両試験ともほぼ同じであり、熔融帯の形成は

Table 2. Result of operation of experimental furnace.

| Indices                  |                        |        | Oil      |          | Slurry   |          |
|--------------------------|------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|
|                          |                        |        | 1st test | 2nd test | 3rd test | 4th test |
| Heavy oil                | (kg/min)               |        | 0.072    | 0.092    | 0.080    | 0.083    |
| Lime fines               | (%)                    |        | —        | —        | 0.055    | 0.052    |
| Conc. of slurry          | (%)                    |        | —        | —        | 40.7     | 38.3     |
| Atomising air            | (Nm <sup>3</sup> /min) |        | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| Pre-reduced sinter       | (kg/cm)                |        | 15.0     | 15.0     | 15.0     | 15.0     |
| Coke                     | (%)                    |        | 6.0      | 6.0      | 6.0      | 6.0      |
| Limeore                  | (%)                    |        | 0.42     | 0.42     | —        | —        |
| Blast air                | (Nm <sup>3</sup> /min) |        | 1.7      | 1.7      | 1.7      | 1.7      |
| Oxygen enrichment        | (%)                    |        | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      |
| Conc. of oxygen          | (%)                    |        | 33       | 33       | 33       | 33       |
| Temperature              | Tuyere                 | (°C)   | 1800     | 1710     | 1760     | 1780     |
|                          | Shaft-1 <sup>1)</sup>  | (%)    | 840      | 920      | 850      | 830      |
|                          | Top                    | (%)    | 600      | 500      | 500      | 610      |
| Gas pressure             | Tuyere                 | (g/cm) | 29       | 24       | 23       | 28       |
|                          | Shaft-1                | (%)    | 5        | 8        | 5        | 11       |
|                          | Shaft-2 <sup>2)</sup>  | (%)    | 0        | 3        | 3        | 5        |
| Shaft gas in lower level | CO <sub>2</sub>        | (%)    | 10.0     | 8.0      | 8.0      | 7.8      |
|                          | CO                     | (%)    | 27.5     | 40.1     | 32.7     | 35.9     |
|                          | H <sub>2</sub>         | (%)    |          | 3.5      | 1.8      | 0.2      |
|                          | SO <sub>2</sub>        | (%)    | 0.036    | 0.028    | 0.032    | 0.031    |
|                          |                        |        |          |          |          |          |
| Top gas                  | CO <sub>2</sub>        | (%)    | 10.0     | 7.0      | 8.7      | 6.0      |
|                          | CO                     | (%)    | 28.1     | 40.7     | 29.1     | 39.9     |
|                          | H <sub>2</sub>         | (%)    |          | 2.6      | 2.4      | 0.7      |

1) Location of lower shaft level.

2) Location of upper shaft level.

羽口上300~400 mmの位置でみられた。熔融物の滴下は羽口上50~100 mmの位置で生じ、羽口先ではコークスのみが存在していた。

内容物(塊状帯では焼結鉱、熔融帯では融着物)の炉高方向における塩基度と硫黄分の分布をFig. 13に示す。塩基度分布は石灰スラリーと重油噴射時とで差がみられる。熔融帯の塩基度は、重油の場合、下部に行くほど低下しているが、石灰スラリーの場合、逆に上昇している。羽口上100 mmの位置で両者の塩基度はほぼ等しくなる。石灰スラリー噴射時の熔融帯塩基度は熔融帯下端で急上昇するのではなく徐々に増加しているので、噴射された石灰粉は熔融帯上部まで分布したものと判断される。

内容物の硫黄分布は熔融帯以下で高くなっている。石灰スラリーと重油噴射時とであまり差がないが、熔融帯下端にいたつて石灰スラリーのほうが高い硫黄分を示している。これを銑鉄中と鉱滓中の硫黄分にわけてみると、石灰スラリー噴射時には熔融帯下端の銑鉄中硫黄分が低く、鉱滓中硫黄分が高くなっている。この位置

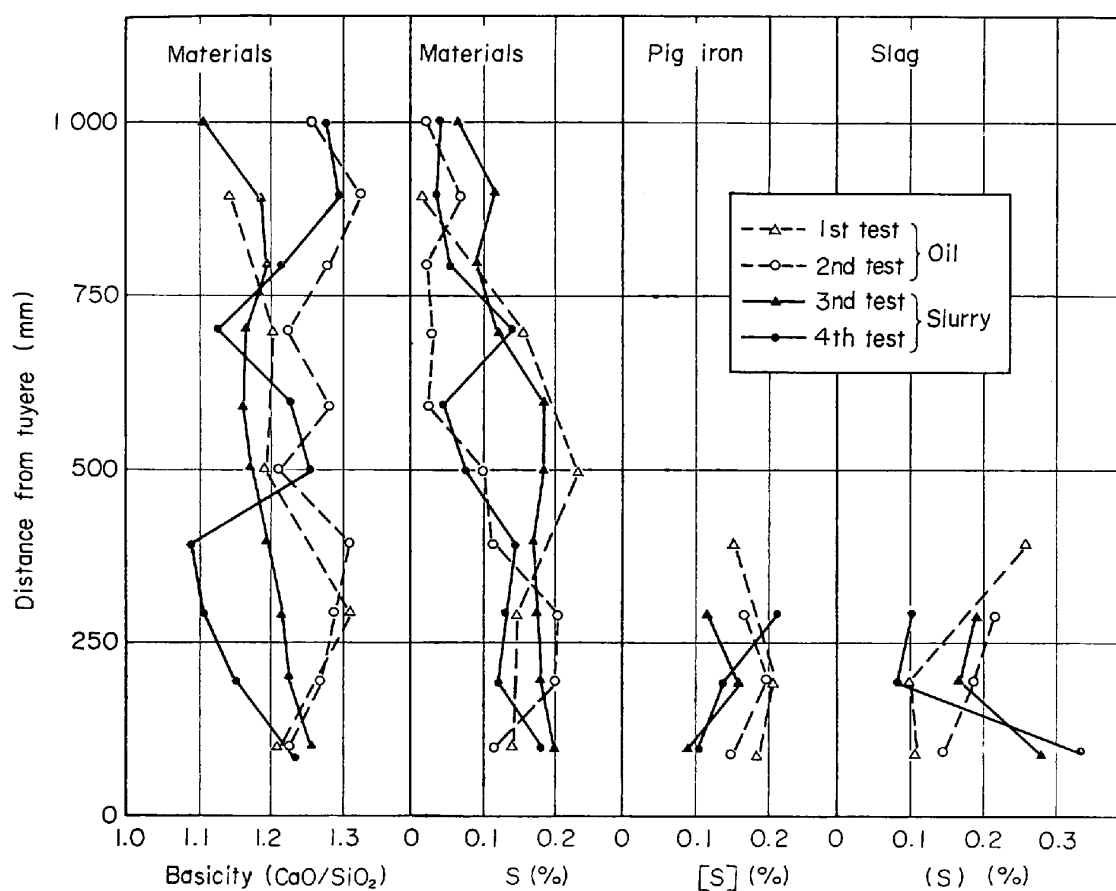


Fig. 13. Distribution of basicity and sulphur content along the experimental furnace height.

Table 3. Basicities of slag at lowest level of melting zone measured by microanalyzer.

| Samples                     | CaO (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|-----------------------------|---------|----------------------|----------------------|
| Slag granule                |         |                      |                      |
| Peripheral region           | 30.95   | 23.45                | 1.32                 |
| Central region              | 28.09   | 26.99                | 1.04                 |
| Slag adhered to metal drops | 33.86   | 23.60                | 1.44                 |

での脱硫は石灰スラリーのほうがよく行なわれたことがわかる。

石灰スラリー噴射試験後、熔融帯下端付近で採取した鉍滓粒と、銑鉄粒に付着した鉍滓の試料について、鉍滓の CaO, SiO<sub>2</sub> 分をマイクロアナライザーで測定してみた。測定結果を Table 3 に示す。

銑鉄粒周辺の鉍滓塩基度は Fig. 13 の測定値に比べてはるかに高い値を示しており、また、鉍滓粒の塩基度も粒内部より周辺部のほうが高くなっている。

したがって、噴射された石灰粉は、鉍滓粒あるいは溶銑粒の表面で滓化してこの部分の鉍滓塩基度を高くするので、噴射しない場合に比べ、溶銑中の硫黄分を一層吸収して熔融帯での脱硫性をよくするものと判断され

る。

#### 4. 高炉への石灰スラリー噴射試験

基礎的な検討および中間試験炉での予備噴射試験により、脱硫性の向上に効果のあることが確かめられ、また、操業への悪影響も炉頂部からの装入石灰石と石灰粉噴射量と等量置換すれば、ほとんどないことがわかった。

このため、石灰スラリーによる操業効果を最終的に確認すべく室蘭第 1 高炉において噴射試験を実施した。試験は、石灰粉 10 kg/t-p までの第 1 次試験、および、20 kg/t-p までの第 2 次試験の 2 回にわけて実施した。

##### 4.1 噴射方法および試験方法

噴射した室蘭第 1 高炉の諸元を下記に示す。

内容積 1126m<sup>3</sup>, 炉床径 7.7m, 炉頂圧, 常圧。

送風羽口 150 mm φ × 16個, 120 mm φ × 2個。

石灰スラリー噴射装置の系統図を Fig. 14 に示す。石灰粉は Table 2 に示す性状のサイクロン粉を、また、重油は低硫黄分の C 重油 (ミナス重油) を使用した。

石灰粉は空気輸送にてホッパーまで輸送し、ロータリーフィーダーにて定量切出しを行なつた。石灰粉と重油の混合比はフィーダーの回転数と重油流量とを比率設定す



Table 4. Results of operation at the periods of slurry injection through the tuyeres of Muroran No. 1 blast furnace.

| Indices                                |                                       | 1st period                   |                              |                               | 2nd period                   |                                 |                                 |
|----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                        |                                       | Base<br>Jun.<br>12~18<br>'69 | Test-1<br>Jun.<br>2~7<br>'69 | Test-2<br>Jun.<br>8~10<br>'69 | Base<br>Sept.<br>6~10<br>'69 | Test-1<br>Sept.<br>11~13<br>'69 | Test-2<br>Sept.<br>13~13<br>'69 |
| Lime fines                             | (kg/t-p)                              | 0                            | 4.0                          | 10.3                          | 0                            | 10.5                            | 19.3                            |
| Heavy oil                              | ( $\frac{1}{\text{h}}$ )              | 40                           | 4.1                          | 4.2                           | 45                           | 47                              | 35                              |
| Conc. of lime                          | (%)                                   | 0                            | 9.4                          | 19.9                          | 0                            | 18.3                            | 35.6                            |
| Production rate                        | t/D                                   | 2 202                        | 2 172                        | 2 137                         | 1 983                        | 2 059                           | 2 058                           |
| Coke rate                              | (kg/t-p)                              | 481                          | 479                          | 493                           | 527                          | 516                             | 522                             |
| Corrected coke rate                    | ( $\frac{1}{\text{h}}$ )              | 479                          | 479                          | 485                           | 486                          | 481                             | 494                             |
| Blast volume                           | (Nm <sup>3</sup> /min)                | 1 839                        | 1 778                        | 1 870                         | 1 722                        | 1 794                           | 1 750                           |
| Blast pressure                         | (g/cm)                                | 1 371                        | 1 340                        | 1 385                         | 1 364                        | 1 480                           | 1 380                           |
| Blast temperature                      | (°C)                                  | 920                          | 920                          | 920                           | 920                          | 920                             | 920                             |
| Oxygen enrichment                      | (Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup> -b) | 9                            | 5                            | 6                             | 29                           | 28                              | 28                              |
| CO-CO <sub>2</sub> rate of top gas     |                                       | 1.26                         | 1.25                         | 1.33                          | 1.34                         | 1.35                            | 1.41                            |
| Permiability <sup>1)</sup>             | Top~Tuyere                            | 0.73                         | 0.71                         | 0.72                          | 0.78                         | 0.81                            | 0.77                            |
|                                        | Shaft <sup>2)</sup> ~Tuyere           | 0.25                         | 0.50                         | 0.50                          | 0.52                         | 0.55                            | 0.53                            |
| Si in pig iron                         | (%)                                   | 0.64                         | 0.58                         | 0.72                          | 0.68                         | 0.59                            | 0.49                            |
| S in pig iron                          | ( $\frac{1}{\text{h}}$ )              | 0.016                        | 0.017                        | 0.015                         | 0.019                        | 0.025                           | 0.024                           |
| Slag rate                              | (kg/t-p)                              | 261                          | 266                          | 266                           | 335                          | 314                             | 322                             |
| CaO in slag                            | (%)                                   | 42.34                        | 41.24                        | 41.95                         | 42.24                        | 42.69                           | 41.98                           |
| S in tlag                              | ( $\frac{1}{\text{h}}$ )              | 0.61                         | 0.61                         | 0.67                          | 0.69                         | 0.70                            | 0.71                            |
| Basicity of slag                       | (CaO/SiO <sub>2</sub> )               | 1.23                         | 1.17                         | 1.21                          | 1.16                         | 1.16                            | 1.14                            |
| Bell' ratio                            |                                       | 1.31                         | 1.26                         | 1.30                          | 1.23                         | 1.23                            | 1.21                            |
| (S)/[S] <sub>obs.</sub>                |                                       | 40.5                         | 36.1                         | 44.9                          | 36.3                         | 28.0                            | 29.6                            |
| (S)/[S] <sub>corr.</sub> <sup>3)</sup> |                                       |                              |                              |                               |                              |                                 |                                 |

1) Pressure drop-blast volume ratio.

2) Distance from tuyere level 11.05 m.

3) Value at condition of Bell's ratio 1.29, Pig tem. 1 460°C, (MnO)/[Mn] 0.9.

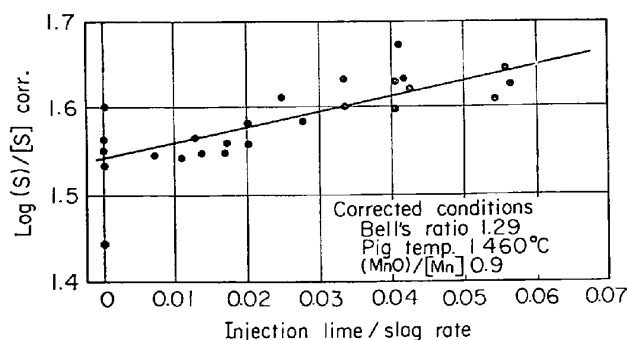


Fig. 15. Effect of lime fines in slurry on the desulphurization of pig iron.

$$\log(S)/[S] = 0.8290B + 0.00178T - 0.690M + 1.743L - 2.054 \dots \dots \dots (1)$$

$$(\gamma = 0.92)$$

脱硫率に対する鉍滓塩基度，出鉄温度，脱マンガン率の影響を補正して，石灰粉噴射量との関係をみてみると Fig. 15 のようになる。図より，装入石灰石と等量置換して石灰スラリーを噴射した場合の脱硫率 ( $\log(S)/[S]$ ) は，鉍滓量を 250 kg/t-p とすれば，石灰粉噴射量 20 kg/t-p の場合，1.54 から 1.68 にまで増すことが

わかる。

通常の操業時に，溶銑中の硫黄分が 0.02~0.03% あるとすれば，石灰スラリーの噴射によつて 0.016%~0.022% にまで減少する。これは溶銑中の硫黄分をほぼ 25% 低減できることに相当するので，脱硫効果の大きいことがわかる。

#### 4.2.2 石灰粉の滓化状況

石灰粉の滓化状況を知るため，石灰粉が溶融帯で全量滓化した場合と吹抜けてしまった場合の両方について，炉床部の鉍滓成分を計算し，実測した成分と比較した。

Fig. 16 に示すように，鉍滓成分は全量滓化したものとする計算値のほうが実測値と比較的よく一致している。なお，鉍滓成分の計算は 8 hr 前に装入した装入物の成分と，この成分から求めた計算出鉄量をもちいて行なつた。また，石灰粉の吹抜けの有無を確認するために，炉頂部の測定孔から噴出させたダストをフィルターで捕集し，粒度別に CaO 分の含有量の変化を調べた。ダスト中の CaO 分は炉頂からの石灰石装入量と相関があり，石灰スラリー噴射時に特に高くでる傾向はなかつた。炉頂ダストキャッチャーに捕集されたダストについ

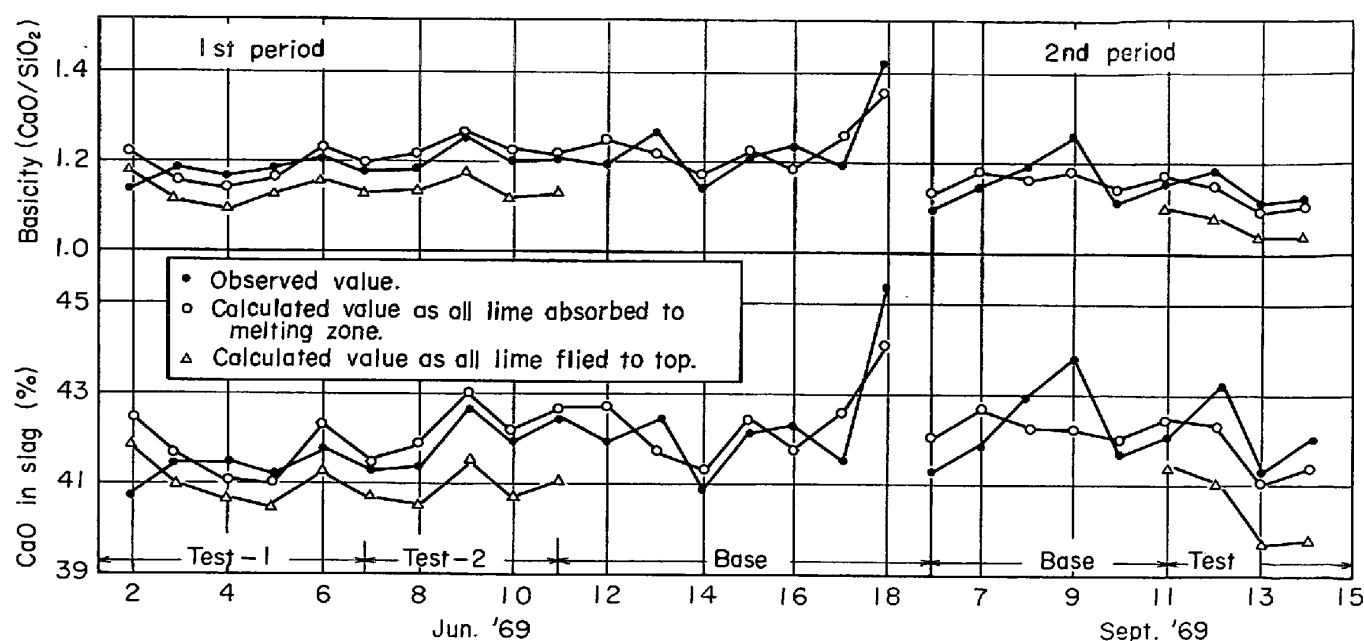


Fig. 16. Comparison between observed and calculated slag compositions.

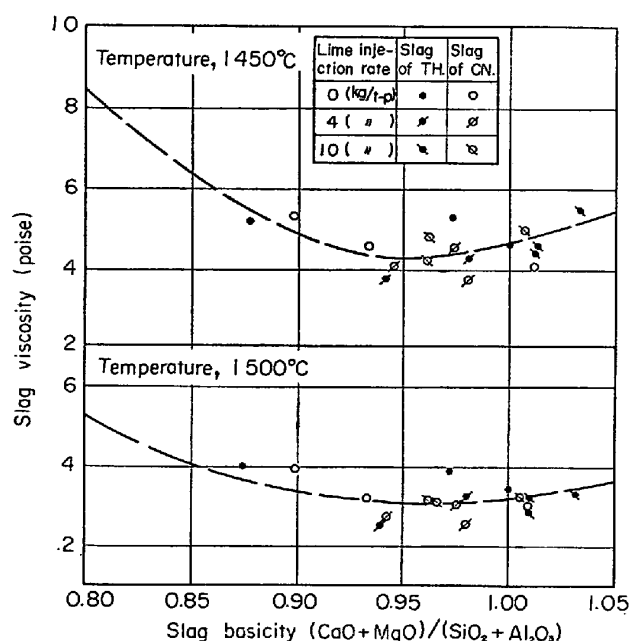


Fig. 17. Viscosity of slag sampled from tap hole and cinder notch at the periods of slurry injection.  
(Broken line indicates slag viscosity at normal operations.)

ても CaO 分を調べたが、噴射時に特に高くなる傾向は認められなかった。したがって、これらの結果から、噴射した石灰粉は、基礎試験からも予想されたとおり、ほぼ全量滓化したものと判断された。

一方、ベースとテストの期間中に出滓・出銑口から排出した鉾滓を日ごとに桶中から採取し、鉾滓粘度の測定

を行なった。鉾滓は金型 (10 mm□) で急冷したのち数 mm 以下に粉碎して供試料とした。測定は回転式粘度計で行なったが、その結果を Fig. 17 に示す。石灰スラリーの噴射によって粘度が特に上昇するような変化はみられない。図中の破線は通常操作時の鉾滓粘度について求めたものである。

#### 4.2.3 溶融帯の通気性に及ぼす影響

送風羽口レベルより 11.05 m の上部位置 (シャフト部下段) に炉内風圧測定孔をとりつけ、この位置の風圧と送風圧との差から炉下部の風圧損失を求めた。

溶融帯を含むこの領域の通気抵抗を風圧損失と送風量の自乗値の比で示し、石灰スラリー噴射にともなうボッシュ部の鉾滓塩基度 (計算値) との関係調べた。この結果、次のような回帰式を得ることができた。

$$(\Delta P/V^2) \times 10^4 = -0.00227V + 1.572 \{B_1 + 0.705(B_2 - B_1)\} + 0.1734D + 5.238 \dots \dots \dots (2)$$

$$(\gamma = 0.78)$$

この式より、ボッシュ部の鉾滓塩基度を炉頂からの石灰石装入、および石灰粉の噴射によって調整した場合の通気性への影響を知ることができる。すなわち、(2)式において、 $B_1$  の  $(B_2 - B_1)$  の係数の比が 1 であれば、炉頂からのみ石灰石を装入した場合 ( $B_2 = B_1$ ) と同じになり、石灰粉噴射による通気性改善の効果は期待できない。しかし、係数の比が 0.705 と小さくなることから、装入石灰石の一部を石灰粉の噴射でおきかえたほうが通気抵抗は減少する。上式から、石灰粉 20 kg/t-p の噴射によって  $\Delta P/V^2$  の値が  $0.046 \times 10^{-4}$  程度減少すること

がわかる。

なお、第1次と第2次の試験では、 $\Delta P/V^2$ の値にレベルの差があるので、石灰スラリー噴射による通気性の改善効果も、その時の操業条件によつて大きく影響を受けることが考えられる。

## 5. 結 言

高炉への石灰・重油スラリー噴射について、あらかじめ、その効果と問題点を基礎試験および中間規模の試験炉で検討したのち、室蘭製鉄所の第1高炉に噴射し、操業への効果を確かめた。結果は次のように要約される。

### 基礎試験

1) 通常高炉の硫黄分配率  $(S)/[S]$  は 20~60 であるが、実測した平衡硫黄分配率からみると、平衡到達度は 20~40% にすぎず、さらに脱硫を進め得る余地がある。

2) 高温の石灰粉流動層中に溶銑粒を滴下すると速やかに脱硫されるので、羽口先での滴下溶銑の脱硫効果が期待できる。

3) 吹き上つた石灰粉の多くは溶融帯で反応する。溶融物の滴下温度は、石灰粉に相当する量だけ炉頂からの石灰装入量を減らせれば、噴射量に比例して上昇することはない。

4) スラリー粘度は、石灰粉の濃度が 40wt% 以下であれば、それほど上昇しない。本試験に使用したサイクロン粉の場合、管内流速を 10cm/sec 以上にとれば安定した状態で輸送できる。

### 予備試験

1) 石灰スラリーを噴射した場合、重油の燃焼ガス中硫黄分は石灰粉によつていくらか吸収されるが、ガスとの接触時間が短いため大きくない。

2) 石灰粉は溶融帯下部の溶銑・溶滓粒表面で滓化し、この付近の鉍滓塩基度を高くするので、重油噴射時にくらべて、溶融帯における脱硫性はよくなる。試験炉操業で、石灰スラリーの噴射によつて通気性が悪化するようなことはなかつた。

### 操業試験

1) 炉頂からの装入石灰石の一部を等量置換する形で石灰粉を重油スラリーとし、高炉に噴射する試験を行なつた。石灰粉は 20 kg/t-p まで、スラリー中の濃度は

35 wt% まで上昇させた。

2) 炉況は順調に推移し、送風羽口まわりの石灰粉による汚れ、鉍滓粘度上昇などのトラブルはなかつた。

3) 石灰粉 20 kg/t-p の噴射によつて、溶銑中の硫黄分が 25% 低減できる脱硫効果がえられた。

4) 石灰粉はほぼ全量溶融帯で滓化され、炉頂部からダストとして排出されるようなことはなかつた。噴射にともない、炉下部の通気性も改善された。

## 記 号

$B$  : 炉床部鉍滓塩基度  $((\text{CaO} + 0.7\text{MgO}) / (0.94\text{SiO}_2 + 0.18\text{Al}_2\text{O}_3))$  (—)

$B_1$  : 石灰粉を含まない場合のボッシュ部の計算鉍滓塩基度  $((\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3))$  (—)

$B_2$  : 石灰粉を含む場合のボッシュ部の計算鉍滓塩基度  $((\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3))$  (—)

$D$  : ダミー変数 (Table 4 で示す第1次試験では 0, 第2次試験では 1) (—)

$L$  : 石灰粉噴射量 / 鉍滓量

$M$  : 脱マンガン率  $(\text{MnO}) / [\text{Mn}]$  (—)

$\Delta P$  : 高炉送風圧とシャフト下段風圧との差 (g/cm<sup>2</sup>)

$T$  : 出銑温度 (°C)

$V$  : 送風量 (Nm<sup>3</sup>/min)

## 文 献

- 1) 池上: 鉄と鋼, 58(1972) 5, p. 565
- 2) G. STEUDEL: Blast Furn. Steel Pl., 33(1950), p. 775
- 3) H. NEUHAUS, et al.: Stahl u. Eisen, 85(1965), p. 1578
- 4) 槌谷, 大谷, 岡部: 鉄と鋼, 59(1973) 1, p. 33
- 5) I. S. KULIKOV: Metallurgizdat, (1962), Chap. IV, p. 137
- 6) G. A. VOLOVIK: Stal in Eng., (1966) 5, p. 347
- 7) M. R. KALYANRAM, T. G. MACFALANE, H. BELL: JISI, 195(1960), p. 58
- 8) 吉井, 石井: 鉄と鋼, 53(1967) 10, p. 19
- 9) 森永, ほか: 燃料協会誌, 46(1967) 480, p. 211
- 10) 寺田: ハイドロリックコンベヤ, (1962), p. 75 [日刊工業新聞社]
- 11) K. E. SPELLS: J. Inst. Chem. Eng., 33(1955) 2, p. 79
- 12) STUBBS: Iron and Coal Trades Review, 11(1957), p. 861