

UDC 669.162.263.44 : 669.046.582
: 669.162.267.4 : 662.753.3

論 文

高炉でのスラグ、銑鉄間への Si, Mn および S の分配比
による炉内下部領域の状態の判定*槌谷 暢 男** · 田口 整 司***
高田 至 康*** · 岡部 俠 児**Discrimination among Conditions at Lower Part of Blast Furnace
by Distribution Ratios of Si, Mn and S between Slag and Pig IronNobuo TSUCHIYA, Seiji TAGUCHI,
Yoshiyasu TAKADA, and Kyoji OKABE

Synopsis:

At the blast furnace hearth, the equilibrium of the partitioning reactions of Si, Mn, and S between the slag and iron is proved not to be attained. Furthermore, the analytical studies of operational data and sample from working furnace indicate that Si transfer to iron occurs at the lower region above the tuyere level through SiO gas, and those of Mn to iron and S to slag occur as slag-metal reactions in the slag layer at the hearth.

The attainments of the reaction equilibrium indicate the condition of the lower part of the furnace and are expressed as follows; $R_{Si} = (L_{Si}/L_{Si}^0) \cdot 100$, $R_{Mn} = (L_{Mn}/L_{Mn}^0) \cdot 100$, and $R_S = (L_S/L_S^0) \cdot 100$, where L_i is the partitioning ratio calculated from the practical data and L_i^0 the equilibrium ratio. The index R_{Si} shows the thermal intensity around tuyere level suggesting the height of melting zone. The indices R_{Mn} and R_S show the oxygen influence in the hearth suggesting the amount of FeO entered as unreduced. In addition to these the iron temperature shows the thermal intensity in the hearth.

The furnace operation during a half year at Chiba Works, Kawasaki Steel Corporation has been clearly explained by the use of these indices.

1. 結 言

高炉から排出されるスラグと銑鉄への化学成分の分配比は炉頂ガス組成同様、炉内の状態を示す重要な因子でありその利用の意義は大きい。しかし、従来銑鉄中 Si 濃度を炉の熱的状态を反映する指標として利用する例^{1)~5)}以外にスラグと銑鉄の化学組成を炉内状態検出の目的で積極的に使用した例は少ない。その理由は炉内、とくに溶融帯以下の領域での化学反応の経路や機構が十分解明されていないため、スラグと銑鉄への化学成分分配比がどの領域の状態を示すかが不明なためであろう。

最近、高炉解体調査^{6)~9)}、操業中の高炉からの試料採取^{10)~11)}、操業データ解析^{12)~14)}、さらに実験室的研究^{15)~22)}などの結果に基づいて炉内高温部での Si, Mn お

よび S の関与する化学反応の経路に対する提案が行なわれ、これらの化学反応の知見を利用して炉内状態を検知する可能性が生じてきた。

他方、炉内の諸反応はそのほとんどが酸素を媒介とした酸化還元反応であり、温度と酸素分圧が反応の平衡と速度の双方に影響する。事実、炉から排出されるスラグと銑鉄の化学組成の解析によると Si, Mn および S のスラグと銑鉄への分配比は温度、スラグ組成、送風条件によつて一義的に決定される値を示さず、つねに変動し平衡値に達していない。

本報ではこの分配比の変動を炉内溶融帯以下の領域の状態変化を示す情報と考え、従来の炉内からの採取試料解析結果、高炉操業データおよび実験室的データなどを基礎に Si, Mn, S の分配比を決定する主反応領域を仮

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 2 月 2 日受付 (Received Feb. 2, 1977)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

定し、それらの分配比の変動がどの領域の状態変化に対応するかを考察した。これを基にして炉下部の熱的狀態と酸化鉄の還元状態、つまり未還元酸化鉄の降下領域の大きさの推移を長時間スケールで判定するための指数を溶銑温度と Si, Mn および S のスラグと銑鉄への分配比から導入し、この指数が低燃料比操業継続の可否の判定などに有効であることを明らかにした。

2. 銑鉄あるいはスラグへの Si, Mn および S の移行反応領域

既述のように炉内状態変化の検知に化学反応を利用するには各反応の経路、さらにそれらの反応の起こる主領域を知ることが重要である。したがって、ある元素のスラグと銑鉄への移行反応経路と領域を知る上で試験高炉や生産規模高炉の急冷解体調査結果^{7)~9)}、さらに操業中の試験高炉での凝縮相試料採取¹⁰⁾¹¹⁾からえた情報のもつ意味は大きい。しかし、本項では操業中の生産規模高炉から採取された試料と操業データを最大限に利用して Si, Mn および S のスラグと銑鉄への分配比が炉内のどの領域で起こる反応に依存するかを明らかにしたい。

2.1 炉床湯だまりでの反応の非平衡状態について

反応経路とその反応が起こる領域の推定に先立つて炉床湯だまりではスラグと銑鉄への Si, Mn および S の分配反応が平衡状態に達していないことを明らかにする必要がある。いま、スラグと銑鉄への Si, Mn および S の分配反応を(1)から(3)式を用いて表わすと、

$$\text{Si} + \text{O}_2 = (\text{SiO}_2)$$

$$\Delta G^\circ = -196\,270 + 52.82T^{23)24)} \dots (1)$$

$$\text{Mn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = (\text{MnO})$$

$$\Delta G^\circ = -96\,376 + 28.82T^{23)25)} \dots (2)$$

$$\text{S} = \frac{1}{2}\text{S}_2$$

$$\Delta G^\circ = 32\,280 - 5.6T^{26)27)} \dots (3)$$

各反応の酸素分圧 P_{O_2} は分配比と温度の関数として(4), (5), (6)式で与えられる。

$$\log P_{\text{O}_2} = -\log \frac{f_{\text{Si}} \cdot [\% \text{Si}]}{a_{\text{SiO}_2}} - \frac{42\,891}{T} + 11.543 \dots (4)$$

$$\log P_{\text{O}_2} = -2 \log \frac{f_{\text{Mn}} \cdot [\% \text{Mn}]}{a_{\text{MnO}}} - \frac{42\,122}{T} + 12.596 \dots (5)$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log C_s - 2 \log \frac{(\% \text{S})}{f_s \cdot [\% \text{S}]} - \frac{14\,108}{T} + 2.448 \dots (6)$$

ここに f_i は銑鉄中成分の活量係数、 a_j はスラグ中成分の活量である。 C_s は sulfide capacity として $(\% \text{S}) \sqrt{P_{\text{O}_2}/P_{\text{S}_2}}$ で定義され²³⁾²⁹⁾、スラグ組成の関数として VENKATRAJ と BELL が従来の測定データを高炉タイプスラグへの適用が便利な形に整理している³⁰⁾ (13)式参照)。

(4), (5) および (6)式を用い Si, Mn および S の分配比、 $f_{\text{Si}} \cdot [\% \text{Si}] / a_{\text{SiO}_2}$, $f_{\text{Mn}} \cdot [\% \text{Mn}] / a_{\text{MnO}}$ および $(\% \text{S}) / f_s \cdot [\% \text{S}]$ と酸素分圧 P_{O_2} との関係をも 1500 °C の場合について Fig. 1 に実線で示す。 C_s の計算には実績スラグ組成を用いた。さらに、千葉製鉄所第3, 第4および第5高炉の1975年10月から1976年3月までの月間平均操業データ (Table 2) を用い実績分配比と、これによつて規定される酸素分圧の範囲を点線、鎖線および一点鎖線で示した。

各実績分配比の相対関係から以下の結論が導かれる。もし炉床湯だまりでのスラグ、銑鉄間の反応が平衡状態にあれば各実績分配比から得られる酸素分圧は一致するはずであるが、たとえば Si と S の実績分配比から求まる酸素分圧には約 0.5 桁の相違がある。つまり各反応は非平衡状態にある。

2.2 溶鉄中への Si 移行反応の経路と領域

溶鉄中への Si 移行反応が炉床のスラグ、銑鉄浴よりも上部の領域、とくに羽口レースウェイ付近からボッシュにわたる領域で SiO ガスを媒介として進行することを以下の諸現象から検討する。

2.2.1 コークス中灰分増加に伴う Si 分配比の上昇
千葉製鉄所第5高炉での1974年5月から8月にかけての旬間平均データを用い、コークス中灰分と Si のスラグと銑鉄への分配比との関係を Fig. 2 に示す。対象期間中の銑鉄生産量はほぼ一定であつた。なお、参考のため平均溶銑温度も図示した。図から Si 分配比はコークス中灰分とともに上昇することがわかる。この現象は

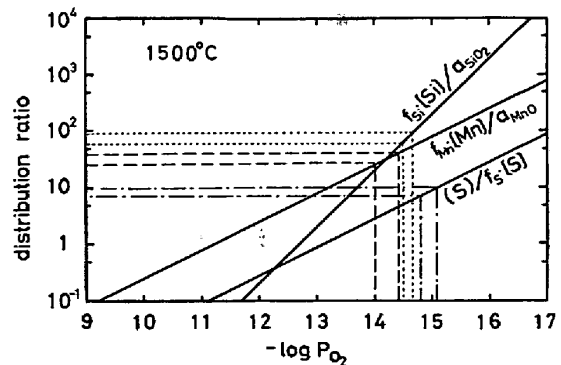


Fig. 1. Relation between oxygen partial pressure and distribution ratio of Si, Mn and S between slag and pig iron.

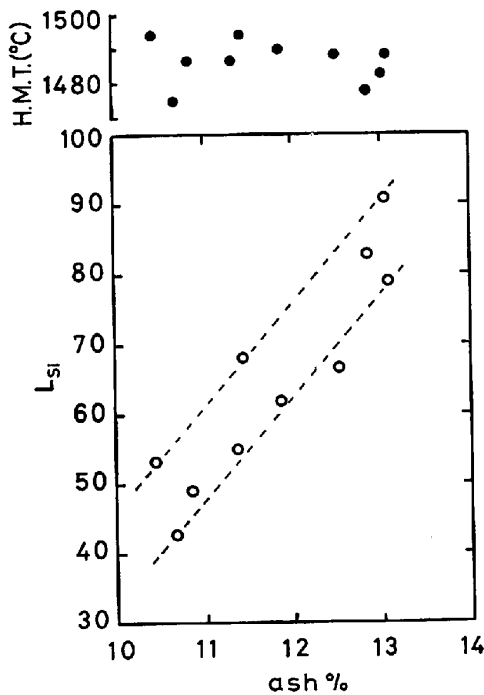


Fig. 2. Dependence of Si distribution between slag and pig iron on ash content of coke.

Table 1. Chemical composition of iron droplets sampled from burnt out tuyers.

	[% S]	[% Si]	[% C]
A	0.108	0.94	4.10
	0.093	1.11	4.18
B	0.037	0.47	4.70
	0.041	0.57	4.80
	0.045	0.50	4.76

コークス中灰分増加に伴ないレースウェイからボッシュ付近にかけての領域の SiO 分圧が上昇し、その結果溶鉄中 Si 濃度が上昇したことを示唆する。

2.2.2 溶損羽口内からの高 Si 濃度粒鉄の採取

Table 1 に羽口中心水準線より上方部が溶融銑鉄によって溶損した羽口内部から採取した粒鉄の化学分析値を示す。Si 濃度が通常銑鉄成分と同等またはそれ以上であり、これは溶鉄中への Si 移行反応が炉床湯だまりのスラグ浴よりも上部の領域で行なわれていることを示している。すなわち、羽口上部の溶損の原因となつた溶融銑鉄は羽口上方から流下してきたか、またはレースウェイ内をコークスとともに旋回していたかのいずれであり、スラグ浴より上部の領域に存在した溶融銑鉄を直接採取したことと同一の意味をもつ。表から羽口水準ではすでに溶鉄中には最終値に近い炭素量が溶解していることも明らかである。

また、内容積の小さい試験高炉内のスラグ浴より上部

の領域から採取した溶鉄には相当量の Si が還元移行していることが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。

2.2.3 溶鉄中への Si 移行の Mn 移行に対する先行性

Fig. 1 に示したデータに限らず Si のスラグと銑鉄への分配比から計算した酸素分圧値は Mn のそれに比較して小さいことが認められている¹²⁾³¹⁾。さらに、スラグ、メタル反応では MnO の溶鉄中炭素による還元速度は SiO₂ のそれに比較し数十倍である^{32)~34)}。

以上の事実は溶鉄粒子が炉床湯だまりのスラグ浴に達する以前に溶鉄への Si 還元移行が起こる可能性を意味する。つまり、スラグ浴内でのスラグ、メタル反応は溶鉄への Si 移行に対して主要な役割を果たさない。Si 移行反応の Mn 移行反応に対する先行性は JON らによつても確認されている¹⁰⁾。

2.2.4 出滓中スラグの SiO₂ 濃度の小変動

Fig. 3 に出滓中のスラグ組成変化を示す。横軸は出滓中の時間経過、縦軸は全排出スラグの平均濃度からの偏差を示す。炉床湯だまりのスラグ浴はコークス充填層空隙を満たす構造であるためスラグ組成の均一化は起こり難いこと、出滓の際はスラグ浴底部から順次排出されることを前提とすると⁴⁰⁾⁴¹⁾、出滓初期のスラグは銑鉄との接触面に近い個所のスラグであり時間経過とともに順次上部のスラグが排出されることになる。以上の現象を仮定しつぎのように推論する。すなわち、SiO₂ 濃度はスラグ浴底部から上部に向かってほとんど変化しないことからスラグ浴内でのスラグ、メタル反応による溶鉄への Si 移行の果たす役割は小さい。変動幅が相対値で 1% 以下と小さい点と SiO₂ 濃度変化に増加あるいは減少の傾向が認められぬ点は重要である。

2.3 Mn および S 分配比を支配する反応領域

以下に示す 3 例はスラグ中 MnO の還元反応と溶鉄の脱硫反応が炉床湯だまりのスラグ浴内と溶鉄粒が滴下す

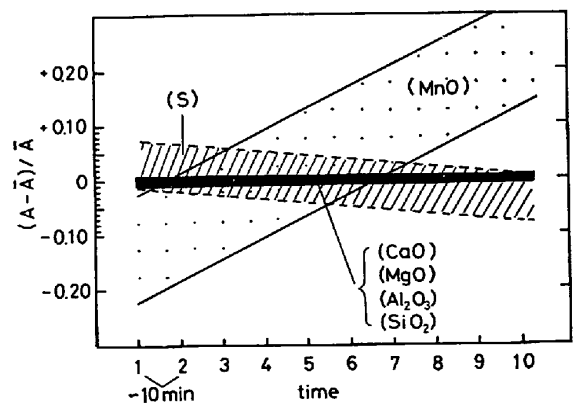


Fig. 3. Variation of slag composition with time during slag tapping (\bar{A} : average value of the tapping, A : value at each time).

る過程でのスラグ，メタル反応によることを示唆している。

2.3.1 出滓中スラグの MnO 増加と S 減少

Fig. 3 によると炉外に排出されるスラグ中の MnO は出滓初期から終期にかけて増加し，また S は減少している。

同一の現象はドイツの高炉での調査でも確認されている³⁵⁾。したがって，Mn と S のスラグと銑鉄への分配は主として溶鉄粒子がスラグ浴内を滴下する過程で決定され，その分配比はスラグの温度と組成によつて影響されると考えられる。

2.3.2 炉況不調時の低溶銑温度下での銑鉄中高 Si, S 濃度

千葉製鉄所第 1 高炉において溶銑温度に大幅な変動が認められた炉況不調時期の操業データに基づいた銑鉄中 Si と S の関係を Fig. 4 に示す。図中の (a), (b) および (c) はそれぞれ溶銑温度が 1450°C 台，1470°C 台および 1490°C 台のデータである。Si 濃度が 0.5% から 0.8% の範囲に注目すると，溶銑温度の低下に伴ない S 濃度のばらつきが大となり，かつ高 S 濃度側に移動することがわかる。この現象，すなわち低溶銑温度，高 Si 濃度，高 S 濃度の状態に至つた原因を炉床湯だまりのスラグ浴内でのスラグ，メタル反応，つまりスラグ中 SiO₂ の溶鉄中炭素による還元反応とスラグによる溶鉄の脱硫反応のみによつて説明することは不可能である。銑鉄の化学組成を決定する主反応領域は 2 つに分かれており，溶鉄の脱硫反応がスラグ浴内でのスラグ，メタル反応，Si の溶鉄への移行反応がレースウェイからボッシュにかけての領域での SiO ガス，メタル反応によつて進行していることを示唆するものと考えられる。

2.3.3 Si 分配比の送風圧への依存性と S 分配比の溶銑温度への依存性

一般に炉内容積増大とともに送風圧は上昇するが，さ

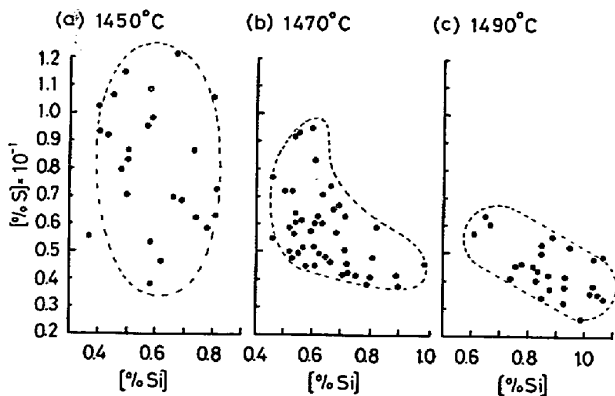


Fig. 4. Relations between [%Si] and [%S] at not smoothly operated furnace.

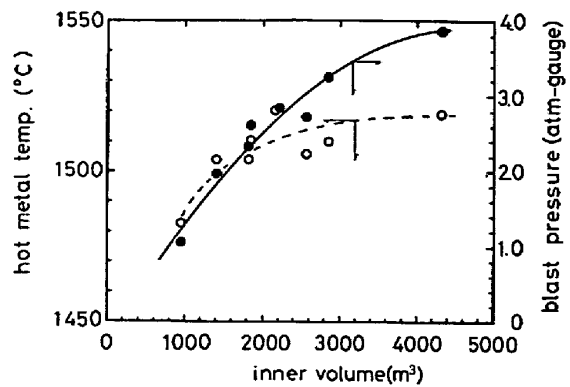


Fig. 5. Variation of hot metal temperature and blast pressure with inner volume of blast furnace.

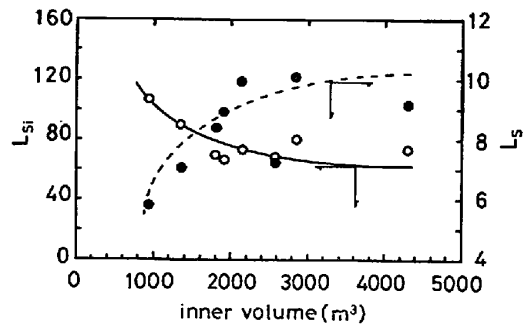


Fig. 6. Variation of observed L_{Si} and L_S with inner volume of blast furnace.

らに溶銑温度も高目に操業するのが大型高炉操業の通例である。Fig. 5 に千葉，水島両製鉄所の各高炉の炉内容積と平均溶銑温度，平均送風圧との関係を示す。

さらに，Fig. 6 に Si, S のスラグと銑鉄への分配比と炉内容積の関係を示す。両図によると Si 分配比の炉内容積に対する依存性が溶銑温度よりも送風圧に現われ，S 分配比の炉内容積に対する依存性が送風圧よりも溶銑温度に現われていると判断できる。溶銑温度が高いことはスラグ温度も高いことを意味する。したがって，S 分配比が送風圧，つまり CO 分圧に依存せず溶銑温度に依存することは溶銑の脱硫が炉床湯だまりのスラグ浴中でのスラグ，メタル反応で決定され，かつ反応はスラグ中の S 移動律速の可能性があると推察させる。S 移動律速の根拠は温度上昇によるスラグ粘性低下に伴う S 拡散速度の促進を推定したところにあるが，粘性低下を目的としてスラグ中の MgO 濃度を増すと銑鉄の脱硫率が増加することが確認されており^{36)~38)}，同様に高炉内での脱硫反応がスラグ中での S 移動律速であることを示唆している。

3. 炉熱，炉況判定指数の熱力学的導入

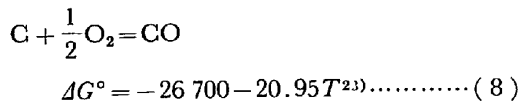
既述の事実から炉外に排出されたスラグと銑鉄への

Si, Mn および S の分配比を用いることにより溶銑温度の変動のみでは推定できない炉下部の状態、とくにボッシュからレースウェイ付近の領域の熱的状态、また炉下部を滴下するスラグ中酸化鉄の還元状態を検知することが可能と考えられる。

Si, Mn および S のスラグと銑鉄への分配比の平衡値への到達度は速度論的な観点からは温度、酸化鉄量、CO 分圧に影響される。また平衡値はスラグ組成、温度および酸素分圧に依存する。したがって、温度、炉容の差、操業速度の差を考慮せずに単に排出スラグと銑鉄の化学分析値の変化を追跡するだけでは炉の操業状態の判定に不十分である。たとえば、同一温度では送風圧の高い、つまり CO 分圧の高い炉ほど平衡分配比は低値であり実績分配比が同一ならば送風圧の高い炉の方がより平衡値への到達度が高いと判断すべきだからである。この観点から実績分配比の平衡分配比への到達度をもつて指数とする。

3.1 平衡分配比の計算

炉床湯だまりでのスラグ、メタル間の諸反応は平衡には達していない。しかし仮想的な終極状態での分配平衡値は Boudouard 反応平衡によつて規定される酸素分圧と温度に支配される。したがって、反応(8)で規定される酸素分圧が平衡分配比を決定する酸素分圧となる。



炉下部では炭素過剰であり反応(8)の炭素活量を 1 とおけるので Si, Mn および S の平衡分配比は温度と CO 分圧の関数として表わされる。反応(8)で規定される酸素分圧は(9)式で表わされ、(9)式と(4)、(5)および(6)式とを組合せることにより Si, Mn および S の平衡分配比として(10)、(11)および(12)式が得られる。

$$\log P_{O_2} = 2 \log P_{CO} - \frac{11670}{T} - 9.156 \dots \dots \dots (9)$$

$$\log L^\circ_{Si} = \log \left\{ \frac{f_{Si} \cdot [\%Si]}{a_{SiO_2}} \right\}_{eq} = -2 \log P_{CO} - \frac{31221}{T} + 20.699 \dots \dots \dots (10)$$

$$\log L^\circ_{Mn} = \log \left\{ \frac{f_{Mn} \cdot [\%Mn]}{a_{MnO}} \right\}_{eq} = -\log P_{CO} - \frac{15226}{T} + 10.876 \dots \dots \dots (11)$$

$$\log L^\circ_S = \log \left\{ \frac{(\%S)}{f_S [\%S]} \right\}_{eq} = \log C_S - \frac{1}{2} \log P_{O_2} - \frac{7054}{T} + 1.224$$

$$= 1.35 \frac{1.79(\%CaO) + 1.24(\%MgO)}{1.66(\%SiO_2) + 0.33(\%Al_2O_3)} - \log P_{CO} - \frac{8130}{T} + 4.153 \dots \dots \dots (12)$$

ここに L°_{Si} , L°_{Mn} および L°_S は平衡分配比である。 C_S は(13)式で表わされるが、この関係は VENKATRAJ による報文³⁰⁾の図1および温度 50°C の上昇により C_S が約 1.3 倍になるとの同一著者の推算を用いて導入した。したがって、(13)式を用いるにあつては適用温度範囲を 1500±50°C に限定したほうがよい。

$$\log C_S = 1.35 \frac{1.79(\%CaO) + 1.24(\%MgO)}{1.66(\%SiO_2) + 0.33(\%Al_2O_3)} - \frac{6911}{T} - 1.649 \dots \dots \dots (13)$$

3.2 平衡分配比計算に用いる温度と CO 分圧

L°_{Si} , L°_{Mn} および L°_S の計算にはスラグと銑鉄が排出される前に存在した領域、つまり炉床湯だまりの温度と CO 分圧の正確な決定が必要であるがここではつぎのように考える。

3.2.1 温度

一般に炉床湯だまりのスラグ温度は溶銑温度より 30°C ないし 100°C 高いことが知られている。しかし、通例スラグ温度の測定は行なつておらずスラグ温度の推定は困難である。ここでは炉床湯だまり温度を溶銑温度の測定値で代表する。すなわち、

$$\text{炉床湯だまり温度}(K) = \text{溶銑温度}(^\circ C) + 273$$

既述のように炉床部での脱硫反応が主としてスラグ浴で進行し、しかもスラグ中 S の移動で律速されているとすれば炉床湯だまり温度はスラグ温度で代表すべきであるが、ここでは止むを得ず上記の方法を用いた。したがって、とくに S の平衡分配比を実績値と比較して過小に見積る可能性があり、後述する指数が 100% を越える場合があるが、スラグと溶銑の温度差が 100°C ある場合を想定すれば当然期待されることである。

3.2.2 CO 分圧

炉床湯だまり部のスラグ静止浴表面を境にして、その上下の領域で起こる反応に影響を与える CO 分圧は急激に変化する。スラグ浴より上部の領域の CO 分圧は全気体圧力に気体中 CO 濃度を乗ずることによつて求まる。しかし、スラグ浴より下部のスラグ、メタル反応では各反応に伴なう CO 核生成がスラグ、メタル界面より上部の静圧に打勝つことによつて行なわれる。したがって、CO 分圧はスラグ浴静圧とスラグ浴より上部の気体圧力の寄与を考慮して推定せねばならない。スラグ浴の高さは出滓、蓄積の繰り返しにより常に変動し、またスラグ浴より上部の領域の気体圧力も不明である。ここではス

ラグ浴より上部の気体圧力として送風圧を用い、スラグ浴静圧の寄与は以下の仮定に基づいて推算する。

スラグ生成速度と出滓速度が一定であればスラグ浴高さは時間に対し直線的に変化するので操業中の浴高さは時間平均は最大高さで最小高さの平均値として求まる。浴高さが最大となる出滓開始時にはスラグ浴の下端は出鉄口水準にあり上端は出口水準より下の水準になければならない。この時のスラグ浴面の位置を正確に知ることは困難であるが、ここでは出滓開始時の浴面が羽口水準から 750 mm 下にあるとする。これはスラグ生成量と出滓回数に対する影響の調査⁴⁰⁾⁴¹⁾からの推定である。蓄積したスラグは出滓作業によりすべて排出されず出滓作業終了時にも炉内に残留する。出滓時での炉床のスラグ移動に関する模型実験結果を用いた出滓シミュレーション・モデル⁴⁰⁾⁴¹⁾により計算すると通常操業時に出滓作業後炉内に残留するスラグは出滓開始時の蓄積量の 50% 以上に達することがわかっている。したがって、出滓開始時の蓄積量の 50% が出滓終了時の残留スラグ量と仮定し、スラグ密度を 2.65 g/cm³ とすると CO 分圧 P_{CO} は(14)式で計算される。

$$P_{CO}(\text{atm}) = \{1 + 0.967 \times \text{送風ゲージ圧}(\text{kg/cm}^2)\} \\ + 0.192 \{ \text{羽口, 出鉄口間距離}(\text{m}) - 0.75 \} \dots \dots \dots (14)$$

(14) 式右辺第 1 項はスラグ浴より上部の気体圧力の寄与、第 2 項はスラグ浴静圧の寄与であるが、スラグ浴平均高さは最大値と最小値(最大値の 50%) の中間値 75% を採用し、 $0.967 \times 0.265 \times 0.75 = 0.192$ が第 2 項の係数決定の根拠である。係数 0.967 は圧力単位 kg/cm² の atm への換算のため導入した。なお、スラグ浴より上部の領域の気体圧力は KRASAVZEV が送風圧の 85% としているように⁴²⁾、送風圧より小さいことは確実であるが、ここでは送風圧で代用したため平衡分配比が実際より低値になることに注意する必要がある。

3.3 実績分配比

Si, Mn および S の実績分配比 L_{Si} , L_{Mn} および L_S は排出したスラグと鉄の化学分析値を用い(15), (17), (20) 式により計算する。

$$L_{Si} = \frac{f_{Si} \cdot [\% Si]}{a_{SiO_2}} \dots \dots \dots (15)$$

$$\log f_{Si} = e_{Si}^{(C)} [\% C] + e_{Si}^{(S)} [\% Si] \dots \dots \dots (16)$$

ここに $e_{Si}^{(C)} = 0.18^{25)}$, $e_{Si}^{(S)} = 0.11^{25)}$ であり、SiO₂ 活量 a_{SiO_2} は KAY, TAYLOR の測定値⁴³⁾⁴⁴⁾ LANGENBERG, CHIPMAN の測定値⁴⁵⁾ を TAYLOR が a_{SiO_2} と $(\% SiO_2) - (\% CaO) - \frac{1}{3}(\% MgO) - \frac{1}{2}(\% Al_2O_3)$ との関係にまとめた図³⁹⁾にしたがった。高炉タイプスラグの SiO₂ 活量

の測定値として三本木と大森⁴⁶⁾, LANGENBERG と CHIPMAN⁴⁵⁾, KAY と TAYLOR⁴³⁾⁴⁴⁾, REIN と CHIPMAN⁴⁷⁾⁴⁸⁾ による値があるが、SiO₂ 生成標準自由エネルギー値として生成エンタルピーの再測定値⁴⁹⁾⁵⁰⁾ に基づく信頼度の高い値を用いると相互によく一致することが確認されている⁵¹⁾。

$$L_{Mn} = \frac{f_{Mn} \cdot [\% Mn]}{a_{MnO}} \dots \dots \dots (17)$$

$$\log f_{Mn} = e_{Mn}^{(C)} [\% C] + e_{Mn}^{(Si)} [\% Si] \dots \dots \dots (18)$$

ここに $e_{Mn}^{(C)} = -0.07^{25)}$, $e_{Mn}^{(Si)} = -0.017^{52)}$ であり、MnO 活量 a_{MnO} は ABRAHAM, らの測定値⁵³⁾ を近似式化した(19)式により計算する。

$$a_{MnO} = 10^{-3} (\% MnO) \times \\ \left\{ 5.9 \frac{(\% CaO) + 1.4 (\% MgO)}{(\% SiO_2)} + 1.6 \right\} \dots \dots \dots (19)$$

この場合、CaO-Al₂O₃-SiO₂-MnO 系スラグ中の a_{MnO} は Al₂O₃ 濃度の変動が小さい高炉スラグ組成に近い範囲では CaO/SiO₂ に依存し、Al₂O₃ の影響は小さいこと⁵³⁾⁵⁴⁾、さらに文献 54) および SCHENCK らの研究⁵⁵⁾ によると MnO 活量に対する影響の点では CaO と MgO がモル基準で等価と仮定できることを考慮した。また、ABRAHAM らの測定結果と SCHENCK らのそれとを比較すると 1500°C と 1650°C の温度差は高炉タイプスラグの組成範囲での MnO 活量に大きな影響を与えていない。したがって、MnO 活量の温度依存性は小さいと仮定し、すべての温度について(19)式を用いた。

$$L_S = \frac{(\% S)}{f_S \cdot [\% S]} \dots \dots \dots (20)$$

$$\log f_S = e_S^{(C)} [\% C] + e_S^{(Mn)} [\% Mn] + e_S^{(Si)} [\% Si] \\ \dots \dots \dots (21)$$

ここに、 $e_S^{(C)} = 0.11^{25)}$, $e_S^{(Mn)} = -0.026^{25)}$, $e_S^{(Si)} = 0.063^{25)}$ である。

3.4 炉熱、炉況判定指数

指数としては炉床熱強度指数、炉熱指数および炉況指数の 3 個を導入する。

3.4.1 炉床熱強度指数

溶鉄温度を用いる。直接還元量の増加や熱容量流量比⁵⁶⁾、すなわち凝縮相流れの熱容量のガス流れの熱容量に対する比の増加などはシャフト下部やそれ以下の領域での凝縮相の温度を低下させる。しかし、この温度低下が起きたとしても羽口前燃焼温度、つまり炉床熱で補償されれば溶鉄の温度を一定に維持できる。したがって、溶鉄温度を監視すれば凝縮相温度の低下が炉床熱で補償されているか、さらには過剰の炉床熱が供給されているかの判定が可能である。

3.4.2 炉熱指数

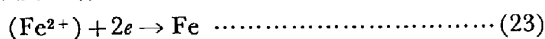
溶銑温度を一定に維持して操作する場合、シャフト下部およびそれ以下の領域、とくにボッシュ付近の温度変動は溶銑温度以外の指数で監視する必要がある。Si の溶銑中への移行が SiO ガスを介した反応で進行するとすれば、その移行量はボッシュ付近の温度と酸素分圧、さらに溶銑粒子の滴下距離により定まる。つまり、反応領域の温度が低下したり、酸素分圧が上昇すると、溶銑への滲炭速度の低下、SiO 分圧の低下および SiO と溶銑の反応速度の低下が起こると考えられる。さらに、既述のように炉床スラグ浴内滴下過程での溶銑中 Si 濃度に変動の小さいことから、排出スラグと銑鉄への Si 分配比はボッシュ付近の領域での温度ならびに溶銑粒子が滴下する熔融帯以下の熔融物滴下領域(滴下帯)の高さに関する情報を示すと考え、Si の実績分配比の平衡分配比に対する百分比、

$$R_{Si} = \frac{L_{Si}}{L_{Si}^0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (21)$$

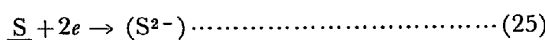
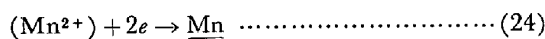
を炉熱指数として導入する。

3.4.2 炉況指数

一般に炉床湯だまりに未還元酸化鉄を含むスラグが滴下する場合を炉況不良と考える。他方、Mn と S のスラグと銑鉄への分配反応は炉床湯だまりのスラグ浴内での反応により決定的な影響を受ける。したがって、炉下部での酸化鉄還元が不十分で炉床湯だまりのスラグ浴中の FeO 濃度が増した場合には反応、



によつて以下の 2 反応、



の進行が阻害される。ただし、CO 分圧が大きく異なる場合は CO 生成アノード反応の分極曲線が変化するのでその阻害の程度に差があるであろう。このように炉下部での FeO 還元の遅れにより FeO 存在領域が下方に拡大した場合、あるいは不順な装入物降下が生じた場合には Mn, S の分配比は溶銑温度一定の条件下でも低下すると考えられる。したがって、とくに炉下部への FeO 降下状態を検出する指数として Mn, S の実績分配比の平衡分配比に対する百分比、

$$R_{Mn} = \frac{L_{Mn}}{L_{Mn}^0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$R_S = \frac{L_S}{L_S^0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (27)$$

を炉況指数として導入する。

3.5 判定指数使用上の留意点

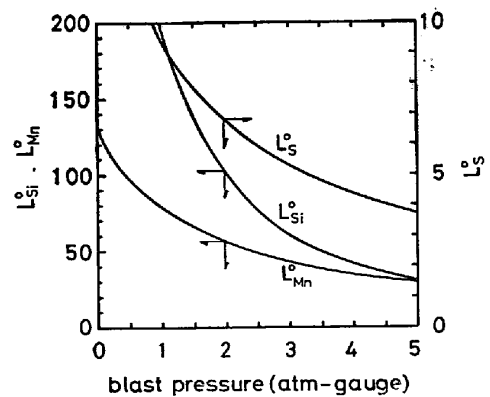


Fig. 7. Pressure dependence of L_{Si}^0 , L_{Mn}^0 and L_S^0 at 1500°C. Slag layer is assumed to be 2m.

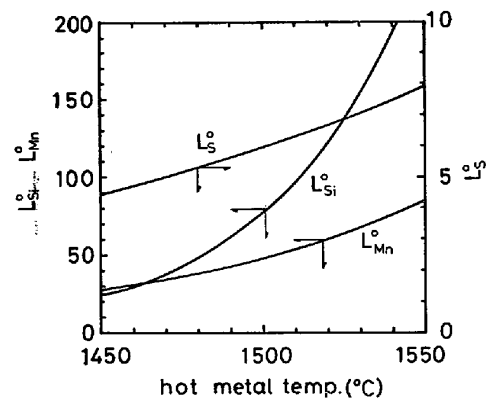


Fig. 8. Temperature dependence of L_{Si}^0 , L_{Mn}^0 and L_S^0 at a pressure of 2.5 atm-gauge. Slag layer is assumed to be 2m.

(10), (11)および(12)式から明らかなように各平衡分配比は温度と CO 分圧の影響を受ける。CO 分圧は送風圧とスラグ浴静圧増大とともに上昇する。また炉内容積が大きいほど溶銑温度を高目に操作するのが通例である。この傾向は Fig. 5 に明瞭に現われている。したがって、炉内容積増大に伴う平衡分配比を検討するため Fig. 7 に溶銑温度を 1500°C とした時の平衡分配比に対する送風圧の影響を、Fig. 8 に送風圧を 2.5atm-ゲージとした場合の平衡分配比に対する溶銑温度の影響を示す。ただし、スラグ浴平均高さを 2m, S 平衡分配比計算に用いたスラグ組成は CaO:42%, MgO:7%, Al₂O₃:16%, SiO₂:35% とした。図から平衡分配比は送風圧と温度に大きく依存することがわかる。とくに低送風圧側、高温側ほど依存性が大きく、なかでも Si 平衡分配比にその傾向が顕著である。しかし、Fig. 5 に示したように高送風圧の炉ほど高溶銑温度で操作しているため小型、大型炉の平衡分配比に極端な差は現われないが、送風圧の影響は無視できない。Fig. 9 に Fig. 5 の数値を用いて各平衡分配比と炉内容積の関係を示したが、小型

炉ほど平衡分配比は大きく、とくに Si 平衡分配比にそれが明瞭に現われている。

炉内容積と平衡分配比とは上述の関係にあるため、各炉で同一の実績分配比が得られた場合には小型炉ほど R 値は小さい。炉内容積の異なつた炉間で R 値を比較する場合はこの点に留意する必要がある。換言すれば R 値を検討する場合には同一炉での変動あるいは同一炉での R_{Si} , R_{Mn} , R_S 間の相対的な関係を用いて炉間の差異に注目すべきであり、同程度の炉内容積、送風圧の炉間以外の比較には十分の注意が必要である。

3.6 FeO 降下領域に関して指数が示す情報

Fig. 10 に各指数、つまり溶銑温度と各 R 値に影響する代表的な因子を矢印で示した。とくに重要な因子には黒矢印を用いた。ここで各指数の示す情報を整理するとつぎのようになる。

炉床熱強度 (H.M.T.) : 羽口前燃焼熱によつて炉床部に降下する融体に供給される熱の過不足

炉熱指数 (R_{Si}) : シャフト下部から羽口付近にかけての溶融物が滴下する領域(滴下帯)の温度と FeO の還元状態。とくにその領域の拡がり温度の高低。炉況

指数 (R_{Mn} , R_S) : 炉床部への FeO 降下量、すなわち炉下部での酸化鉄還元状態の良否。

つぎにこれら4個の指数のうち R_{Si} , R_{Mn} , R_S が炉況の変動に応じてどのように変化するかを示す。炉況の変動は溶融帯高さの変動、ガス流れの分布変動など種々の表現法があるが終局的には FeO がどの領域まで降下しているか-現場の操業監視の観点からは羽口部に生鉄降りがあるか否か-で表現できるので、FeO 降下領域を3ケースに大別し Fig. 10 の右側に示し R 値との関係を考察する。生鉄降りが炉床湯だまりまでおおよぶケース(a)からボッシュ部までで FeO の還元が完了するケース(c)までを類別し、溶銑温度、スラグ組成、送風条件が一定と仮定すると各ケースでの R 値の関係は

ケース(a) : R_{Si} , R_{Mn} , R_S とともに低い。

ケース(b) : R_{Si} は低いが R_{Mn} , R_S は高い。

ケース(c) : R_{Si} , R_{Mn} , R_S とともに高い。

となるであろう。したがつて、逆に R 値間の相対的な関係によつて FeO 降下領域に関する情報が示されると考えることができる。

4. 高炉操業データに基づく解析例

千葉製鉄所での解析例を示す。Table 2 に示した第3第4および第5高炉の月間平均操業データを用いて計算した R_{Si} , R_{Mn} , R_S とその他の操業因子との関係を Fig. 11 に示す。図から以下の結論が導かれる。

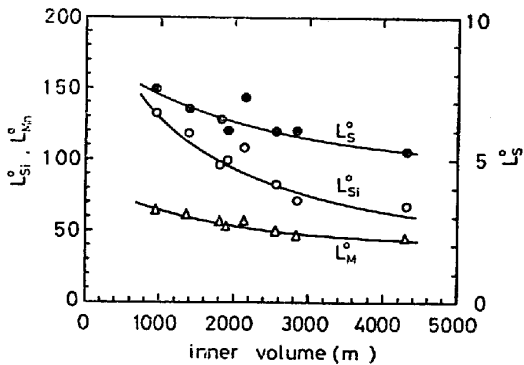


Fig. 9. Variation of observed L_{Si} , L_{Mn} and L_S with inner volume of blast furnace.

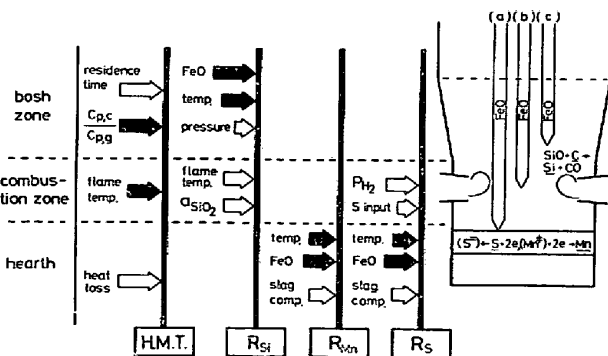


Fig. 10. Influential factors on hot metal temperature, R_{Si} , R_{Mn} and R_S ($C_{p,c}/C_{p,g}$: ratio of thermal capacity of condensed phase flow to that of gas flow).

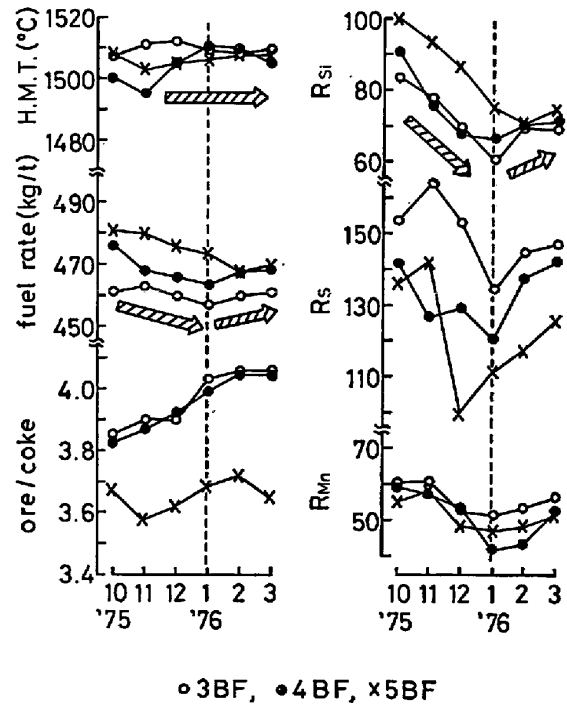


Fig. 11. Relations between operational factors and R_{Si} , R_{Mn} , R_S .

Table 2. Monthly average data of blast furnace operation at Chiba works (excluding blast stoppage periods).

Furnace No.	Date	Pig iron composition				Slag composition					Hot metal temp. (°C)	Blast pressure (kg/cm ²)	
		[%C]	[%Si]	[%Mn]	[%S]	(%CaO)(%MgO)	(%Al ₂ O ₃)	(%SiO ₂)(%MnO)	(%S)				
3	'75 Oct.	4.66	0.58	0.87	0.040	39.8	6.4	14.8	34.0	1.15	1.21	1507	2.64
	Nov.	4.63	0.57	0.73	0.036	40.2	6.4	14.8	34.3	0.93	1.19	1511	2.69
	Dec.	4.65	0.54	0.73	0.034	40.3	6.2	14.7	33.9	1.02	1.14	1512	2.54
	'76 Jan.	4.53	0.45	0.80	0.038	39.7	6.4	15.1	33.6	1.18	1.07	1509	2.50
	Feb.	4.60	0.46	0.83	0.034	40.2	6.9	14.7	33.2	1.17	1.16	1508	2.56
	Mar.	4.62	0.47	0.82	0.035	40.4	6.6	14.8	33.4	1.09	1.19	1510	2.59
4	'75 Oct.	4.60	0.60	0.83	0.042	40.1	6.1	15.0	33.9	1.13	1.21	1500	2.39
	Nov.	4.63	0.52	0.84	0.045	40.0	6.2	14.9	34.3	1.22	1.11	1495	2.24
	Dec.	4.59	0.50	0.74	0.038	40.6	6.0	15.0	33.7	1.02	1.13	1505	2.27
	'76 Jan.	4.53	0.50	0.56	0.037	40.5	6.1	15.7	33.2	0.94	1.10	1511	2.34
	Feb.	4.61	0.49	0.47	0.034	40.8	6.2	15.1	33.1	0.77	1.20	1509	2.38
	Mar.	4.43	0.47	0.59	0.034	40.8	6.3	15.1	33.3	0.84	1.18	1505	2.38
5	'75 Oct.	4.82	0.60	0.92	0.041	40.3	6.1	15.3	33.4	1.32	1.17	1508	2.75
	Nov.	4.76	0.57	0.89	0.040	40.1	6.3	15.2	33.8	1.26	1.13	1503	2.64
	Dec.	4.58	0.48	0.87	0.045	40.2	6.0	15.3	33.4	1.40	1.06	1505	2.60
	'76 Jan.	4.43	0.45	0.81	0.043	39.8	6.3	15.7	33.0	1.38	1.01	1506	2.67
	Feb.	4.56	0.42	0.81	0.041	40.3	6.4	15.0	33.1	1.34	1.06	1508	2.77
	Mar.	4.48	0.45	0.79	0.041	40.1	6.5	15.0	33.5	1.26	1.06	1508	2.84

(1) 各炉とも ore/coke を増加しつつ 1975 年10月 から 1976 年 1 月にかけて低燃料比操業を継続している。この場合 R_{Si} , つまり炉熱は低下し酸化鉄降下領域は拡大しているが炉床熱強度は十分である。すなわち、溶銑温度に低下傾向はなくほぼ一定値を維持している。また R_{Mn} , R_S とともに低下傾向にあり、これも酸化鉄降下領域の下方への拡大を示唆している。低 R_{Si} に対し高 R_{Mn} , 高 R_S を維持している第3高炉は酸化鉄降下

領域が他高炉に比較して高く炉況を乱さずに低燃料比操業を継続し得ている点で最良と判断される。

(2) 1976 年 2 月以後では各炉とも燃料比を増加させ高炉熱を指向しており、これは R_{Si} の上昇に明瞭に現われている。溶銑温度は一定値を維持し炉床熱強度も十分である。 R_{Mn} , R_S も同時に上昇傾向にあり炉況は一層良好な方向にある。したがって、この状態から再度低燃料比操業への移行が可能である。また、各炉の操業状態は低 R_{Si} で高 R_{Mn} , 高 R_S を維持している第3高炉が良好であるのに対し、高 R_{Si} であるにもかかわらず R_{Mn} , R_S が低い第5高炉は炉況に改善の余地がある。第4高炉はその中間にある。

5. 結 言

高炉から排出されるスラグと鉄鉄への Si, Mn および S の分配比を用いて操業状態の推移を長時間スケールで判定する指数を導入した。この指数の導入と利用の考え方はスラグと鉄鉄への各成分の平衡分配比が炉床部の温度、圧力、スラグ組成など単純化した要因により理論的に定まり、炉外に排出されるスラグと鉄鉄への各成分の実績分配比と溶銑温度とこの平衡分配比との関連を解釈することにより逆に炉内特定部分の状態を推測することにある。指数は以下の3個である。

- (1) 炉床熱強度指数：溶銑温度
- (2) 炉熱指数： $R_{Si} = (L_{Si} / L_{Si}^0) \times 100$
- (3) 炉況指数： $R_{Mn} = (L_{Mn} / L_{Mn}^0) \times 100$
 $R_S = (L_S / L_S^0) \times 100$

ここに L_i , L_i^0 はそれぞれ i 成分の実績分配比と平衡分配比である。各指数の意味は、

- (1) 炉床熱強度指数：羽口前燃焼熱によつて炉床部に降下する融体に供給される熱の過不足
- (2) 炉熱指数：シャフト下部から羽口付近にかけての溶融物が滴下する領域(滴下帯)の温度と FeO の還元状態。とくにその領域の拡がり温度の高低
- (3) 炉況指数：炉床部への FeO 降下量、すなわち炉下部での酸化鉄還元状態の良否である。これら指数を用いてたとえば低燃料比操業継続の可否の判定が可能であることを示した。

文 献

- 1) C. STAIB and J. MICHARD: J. Metals, 17 (1965), p. 33
- 2) C. STAIB and J. MICHARD: ibid., 17 (1965), p. 165
- 3) C. J. FIELDEN and B. I. WOOD: JISI, 192 (1968), p. 650
- 4) C. J. FIELDEN and B. I. WOOD: ibid., 193

- (1969), p. 367
- 5) 榎屋治紀: 学振製鉄第54委員会資料, 54委 1156, (1970)
 - 6) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義: 鉄と鋼, 62(1976), p. 535
 - 7) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正, 鉄と鋼, 62(1976), p. 547
 - 8) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62(1976), p. 559
 - 9) 安藤 遼, 福島 勤, 岸本純幸: 鉄と鋼, 57(1971), S661
 - 10) R. JON, J. VIGLIENGO, J. MICHARD, R. SCIMAR, R. VIDAL, A. POOS, and A. DECKER: C.N.R.M., (1958) 15, p. 3
 - 11) 館 充, 鈴木吉哉, 李 海洙, 桑野芳一, 張東植, 吳 平男, 松崎幹康, 中村成子: 鉄と鋼, 62(1976), p. 483
 - 12) 榎谷暢男, 高田至康, 福武 剛, 岡部俠児: 鉄と鋼, 60(1974), S387
 - 13) 羽田野道春, 山岡秀行, 山県千里: 鉄と鋼, 62(1976), S391
 - 14) 田口整司, 榎谷暢男, 岡部俠児: 鉄と鋼, 62(1976), S394
 - 15) 金 鉄祐, 館 充: 学振製鉄第54委員会, 反応速度小委員会資料, (1967)
 - 16) A. DECKER and R. SCIMAR: C.N.R.M., 12, p. 37
 - 17) 板谷 宏, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 53(1967), S176
 - 18) 菊地武昭, 黒沢利夫, 柳橋哲夫: 金属誌, 32(1968), p. 866
 - 19) 縫部 綴, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 55(1969), p. 965
 - 20) 岡部俠児, 榎谷暢男: 鉄と鋼, 56(1970), S13
 - 21) 徳田昌則, 榎谷暢男, 大谷正博: 鉄と鋼, 58(1972), p. 219
 - 22) 榎谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1927
 - 23) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, (1967), [The Pergamon Press]
 - 24) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1872
 - 25) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Sci., 8(1974), p. 298
 - 26) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 940
 - 27) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: *ibid.*, 245(1969), p. 133
 - 28) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178(1954), p. 4
 - 29) M. R. KALYANRAM, T. G. MACFARLANE and H. B. BELL: *ibid.*, 195(1960), p. 58
 - 30) A. S. VENKATRAJ and H. B. BELL: *ibid.*, 207(1969), p. 1110
 - 31) 岡部俠児, 榎谷暢男, 福武 剛, 高田至康: 学振製鉄第54委員会資料, 54委 1322, (1974)
 - 32) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. TMS-AIME, 215(1959), p. 888
 - 33) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1005
 - 34) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 10(1970), p. 36
 - 35) K. GUDDAS, T. KOOTZ, B. GERSTENBERG, K.-H. PETERS and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 751
 - 36) I. P. BARDIN, I. S. KULIKOV, V. M. ZUDIN, L. M. TSYLEV, G. A. SOKOLOV, A. L. GALATONOV, N. N. BABARYKIN and I. I. GUL'TYAI: Stal ia Eng., Oct. (1960), p. 705
 - 37) A. L. GALATONOV: Stal in Eng., June(1964), p. 425
 - 38) R. BENESCH, R. KNIHNICKI and J. JANOWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), p. 653
 - 39) J. TAYLOR: JISI, 202(1964), p. 420
 - 40) T. FUKUTAKE and K. OKABE: Trans. ISIJ, 16(1976), p. 309
 - 41) T. FUKUTAKE and K. OKABE: *ibid.*, 16(1976), p. 317
 - 42) N. I. KRASAVZEV: Metallurgy of Pig Iron, (1952), [Moscow]
 - 43) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Faraday Soc., 56(1960), p. 1372
 - 44) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: JISI, 201(1963), p. 67
 - 45) F. C. LANGENBERG and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 215(1959), p. 958
 - 46) K. SANBONGI and Y. OMORI: Sci. Rep. Tohoku Univ. A, 11(1959), p. 244
 - 47) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 1193
 - 48) R. H. REIN and J. CHIPMAN: *ibid.*, 233(1965), p. 415
 - 49) W. D. GOOD: J. Phys. Chem., 66(1962), p. 380
 - 50) S. S. WISE, J. L. MARGRAVE, H. M. FEDER and W. H. HUBBARD: *ibid.*, 66(1962), p. 381
 - 51) G. SMITH and J. TAYLOR: JISI, 202(1964), p. 577
 - 52) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 325
 - 53) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: JISI, 196(1960), p. 82
 - 54) The Making, Shaping, and Treating of Steel, ed. by U.S. Steel, (1971), chap. 13
 - 55) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 83
 - 56) B. I. KITAEV, Yu. G. YAROSHENKO and V. D. SUCHKOV: Heat Exchange in Shaft Furnace, (1967), [The Pergamon Press]