

論 文

UDC 669.162.263.45 : 536.7

熱力学的計算と高温質量分析計を用いた蒸気圧測定による
高炉内の各元素の循環の推定*

高 田 至 康**・角 戸 三 男**

槌 谷 暢 男***・岡 部 俠 児***

Circulation of Elements in Blast Furnace Estimated by Thermodynamics
and Vapour Pressure Measurement

Yoshiyasu TAKADA, Mitsuo SUMITO,

Nobuo TSUCHIYA, and Kyoji OKABE

Synopsis:

The circulation behaviour of Fe, Mn, Si, Mg, Zn, Na, K, S, and Cl in blast furnace is studied. The compounds of circulating elements and the region of the circulation are quantitatively estimated by thermodynamic calculations using gas compositions measured by the vertical probes at a working blast furnace. The probable vapour pressures of circulating species are quantitatively estimated by the mass spectrometric analysis of Knudsen effusates from pig iron, slag, and coke.

1. 緒 言

高炉炉頂から装入された各種酸化物は炉下部へ降下する過程で還元されるが、その中で蒸気圧の高い成分は炉下部高温帯で蒸発し、ボッシュガスとともに炉内を上昇する。炉上部低温域に達したこれらの蒸気種はそのまま凝縮するかあるいは反応して凝縮し、再び装入物とともに降下する。高炉内では蒸気圧の高い成分のこのような蓄積、循環現象が存在すると考えられる。最近高炉内での各元素の蓄積、循環現象が炉内の物質の流れ、反応、溶融に影響を与えることが指摘され、種々の実験室実験¹⁾、高炉解体調査²⁾³⁾、ゾンデ実験⁴⁾などから定量的な検討がなされつつある。例えばアルカリの装入、排出の制御に関する試みが報告されている^{5)~9)}。分圧の高い蒸気種の高炉操業への影響をこれまでに判明した範囲で Table 1 に示した。表中の種々の現象はいずれも高炉操業に影響を与えるが、この現象に関与する化学種はアルカリ金属、Zn、またその化合物、SiO₂、Mn などの分圧の高い蒸気種と考えられている。

本研究は高炉内でこのように蓄積、循環現象を示す成分の形態の同定、循環領域、循環量の推定を目的とし、

炉内ガス成分とガス温度の実測値をもとにした熱力学的検討と高温質量分析計による高炉内容物から蒸発する蒸気種の同定、蒸気圧の推定をおこなった。

2. 高炉内各元素の挙動に関する熱力学的検討

2.1 高炉内での各元素の反応について

各元素の化合物は装入物として高炉に入り、装入物の降下過程で加熱と反応を伴いながら軟化溶融し、最終生成物のスラグと銑鉄になる。

高炉内は高温であるため金属元素の安定な化合物としては炭化物、窒化物、酸化物、水素化物、シアン化物、ハロゲン化物となり、Fig. 1 の最外周の点線の環の上に示される（ハロゲン化物としては塩化物だけを考える）。この化合物と金属元素間の反応は熱力学的には Fig. 1 に模式的に示したように中央に位置する各金属元素と中間に位置する非金属元素、C、N₂、O₂、H₂、S₂、Cl₂ との反応に簡略化して考えることができる。ただし反応に関与する元素と化合物が炉内を降下する過程での加熱と軟化溶融現象によりその物性値（特に活量）が変る点に注意すべきである。

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 9 月 28 日受付 (Received Sep. 28, 1977)

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

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

Table 1. Influences of circulating species with a high vapour pressure on B.F. operation.

Phenomena	Vapour species	Influences on B.F. operation	Literature
Wear of wall linings	Zn, Alkali metals and these compounds, (Carbon deposition)	Build-up of blast pressure, slipping and peeling followed by a chilled hearth	(10)
Scaffolding	Zn, Alkali metals and these compounds, SiO	Build-up of blast pressure, slipping followed by a chilled hearth	(11)
Chemical attack on wall linings	//	Reduce the lining life	(12)
Increase of reactivity of coke	Alkali metals	A acceleration of solution loss reaction velocity	(13)
Disintegration of coke	//	Build-up of blast pressure, slipping, hanging	(14)
Swelling of pellets	//	//	(15)
Increase of reducibility of iron ores	NaCl, FeCl ₂	?	(16)
Si pick up by pig iron	SiO	[%Si] changes	(17)
Reaction of gaseous sulphide with metallic vapour	Mn, Mg, Alkali metals	[%S] changes	(18)

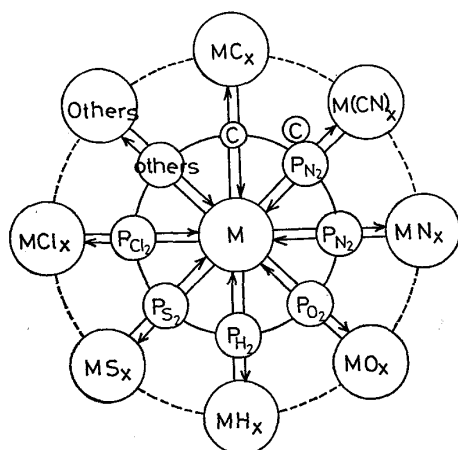
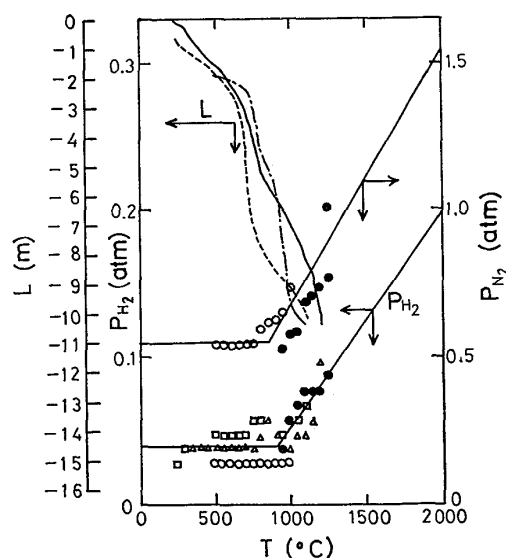


Fig. 1. Reaction model from thermodynamic view point in blast furnace (M : metal).

2.2 高炉内での P_{N_2} , P_{O_2} , P_{H_2} , P_{S_2} , P_{Cl_2} の推定

Fig. 1 に示した気相-凝縮相反応の検討には炉内での非金属元素の分圧値, P_{N_2} , P_{O_2} , P_{H_2} , P_{S_2} , P_{Cl_2} を規定する主な要因とその値が必要である. 本報告では垂直ゾンデによる調査結果⁴⁾¹⁹⁾を利用した. 以下の検討に用いた基礎データは千葉製鉄所第1高炉での測定値である. 炉内の P_{N_2} , P_{H_2} の実測値は Fig. 2 に示した実線で代表されると仮定した. これらの分圧値を規定する因子の主なものは P_{N_2} では直接還元量, P_{H_2} では送風湿分, 装入水分, 重油吹込み量である.

P_{O_2} は 1200°C 以下の温度領域では Fig. 3 に示すよ

Fig. 2. P_{N_2} , P_{H_2} , and temperature profiles in a blast furnace measured by vertical probes⁴⁾¹⁹⁾.

うに $CO-CO_2$ 平衡より計算した値と H_2-H_2O 平衡より計算した値がほぼ一致するので図中の C の値を用い, 1650°C 以上の高温域では $P_{CO} = 1$ atm としたブドワー平衡の P_{O_2} を用いた. その中間温度領域での P_{O_2} は Fig. 3 に示した平滑曲線で推定し, 全温度範囲の P_{O_2} を決定した. これは後述する Fe が関与する親和力図で明らかにように炉内の P_{O_2} がシャフト部では $FeO-Fe$ 反応によつて, 高温ではブドワー平衡によつて規定され

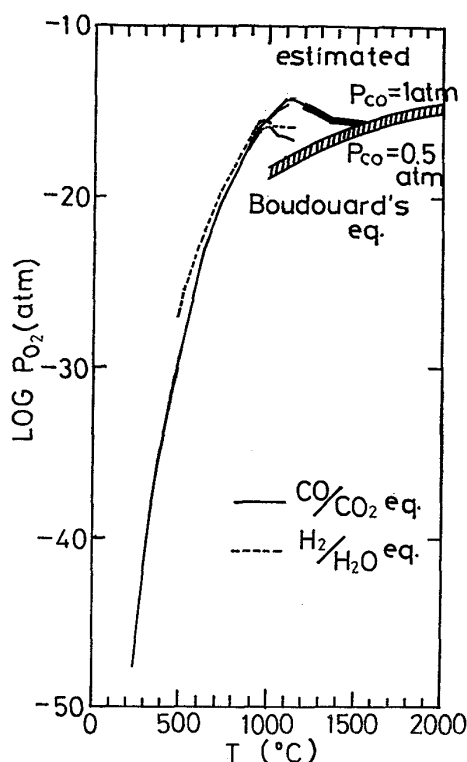


Fig. 3. Variation of P_{O_2} in a blast furnace estimated by gas composition measured by vertical probes⁴⁾¹⁹⁾.

ると仮定したことを意味する。ただしスラグ-メタル反応に関してはスラグ中の非平衡状態の酸素ポテンシャルが問題となるため、この様なガス平衡から求めた P_{O_2} では検討できず、別の観点からの考察が必要である。

P_{S_2} の推定は NEUHAUS²⁰⁾ の方法によった。

単位送風量あたりの S 装入量を $S = 0.65 \text{ g/Nm}^3$ とし、 P_T, P_{CO}, P_{CO_2} については垂直ゾンデによる実測値 (1200°C 以上は推定値) を用いて計算した各ガス硫化物の分圧値を Fig. 4 に示した。しかし操業中の高炉内の P_{S_2} は装入物による S 吸収の結果、炉上部にいくにしたがつて減少することを考慮する必要がある。炉頂ガス中の H_2S の実測値は 20~50ppm であり³⁰⁾ 装入した S の 90% 以上が装入物に吸収されている。今回の計算では装入物による S 吸収を無視し、ガス硫化物平衡により炉内の P_{S_2} が決定されたとした。実際の炉内の P_{S_2} が計算値より 1 桁程度小さくなることは以下の親和力図で硫化物に関する反応の親和力計算値が負側に大きくなることを意味する。

P_{Cl_2} の推定は本モデルにおいて最も困難であるが、通常の装入物には NaCl が付着しており、これが炉内の P_{Cl_2} を決定すると仮定し、種々の Na 分圧に対応する平衡 P_{Cl_2} を求めた。800°C, $P_{Na} = 10^{-9} \text{ atm}$ で $P_{Cl_2} \sim 10^{-12} \text{ atm}$, 同一温度, $P_{Na} = 10^{-3} \text{ atm}$ で $P_{Cl_2} \sim 10^{-24} \text{ atm}$,

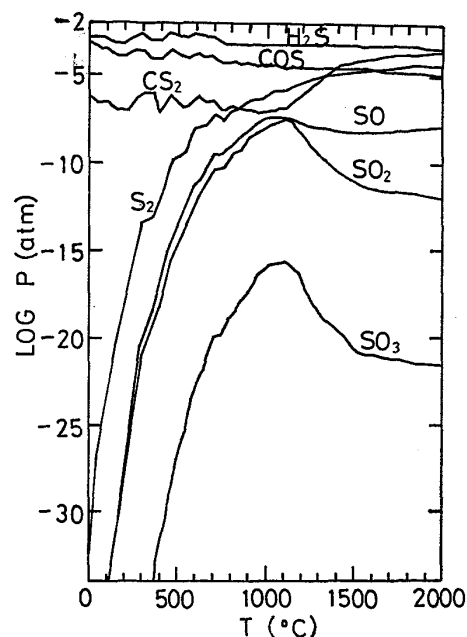


Fig. 4. Variation of $P_{S_2}, P_{H_2S}, P_{CO}, P_{CS_2}, P_{SO}, P_{SO_2}$ and P_{SO_3} in blast furnace calculated by Neuhaus' method²⁰⁾.

1300°C, $P_{Na} = 10^{-6} \text{ atm}$ で $P_{Cl_2} \sim 10^{-4} \text{ atm}$, 同一温度, $P_{Na} = 10^{-3} \text{ atm}$ では $P_{Cl_2} \sim 10^{-10} \text{ atm}$ と広範囲にわたる。板谷ら⁴⁾ は垂直ゾンデにより採取されたダスト分析から 900°C ~ 1200°C の温度領域では $P_{Na} \sim 10^{-4} \text{ atm}$ としている。したがって本報では炉内全温度領域で $P_{Cl_2} = 10^{-10} \text{ atm}$ の場合について計算した。他の P_{Cl_2} の場合にはその補正分だけ親和力値を上下すればよい。

2.3 高炉内での金属を基準とした気相-凝縮相反応に関する親和力の計算

いま、高炉内の反応のうち、金属元素と非金属元素の反応を固体状態と液体状態では活量を考慮に入れてつぎのように表わす。

$$M(a_M=1) + \frac{n_1}{m_1} C(a_c=1) = \frac{1}{m_1} M_{m_1} C_{n_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$M(a_M=1) + \frac{n_2}{2m_2} Y_2(g) = \frac{1}{m_2} M_{m_2} Y_{n_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$M(a_M=1) + \frac{n_3}{m_3} C(a_c=1) + \frac{n_3}{2m_3} N_2(g) = \frac{1}{m_3} M_{m_3} (CN)_{n_3} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$M(a_M=1) = M \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 M : 金属元素

Y : 非金属元素 (N, O, H, S, Cl),

また、 $M(a_M=1)$ は活量 $a=1$ の金属を表わす。

これらの反応の親和力 (A) は

$$A_{(1)} = \left(\mu_{\bar{M}}^{\ominus} + \frac{n_1}{m_1} \mu_{\bar{C}}^{\ominus} - \frac{1}{m_1} \mu_{\bar{M}_{m_1}C_{n_1}}^{\ominus} \right) - \frac{1}{m_1} RT \ln a_{M_{m_1}C_{n_1}} \dots\dots\dots (5)$$

$$A_{(2)} = \left(\mu_{\bar{M}}^{\ominus} + \frac{n_2}{2m_2} \mu_{\bar{Y}_2}^{\ominus} - \frac{1}{m_2} \mu_{\bar{M}_{m_2}Y_{n_2}}^{\ominus} \right) + \frac{n_2}{2m_2} RT \ln P_{Y_2} - \frac{1}{m_2} RT \ln a_{M_{m_2}Y_{n_2}} \dots\dots\dots (6)$$

$$A_{(3)} = \left(\mu_{\bar{M}}^{\ominus} + \frac{n_3}{m_3} \mu_{\bar{C}}^{\ominus} + \frac{n_3}{2m_3} \mu_{\bar{N}_2}^{\ominus} - \frac{1}{m_3} \mu_{\bar{M}_{m_3}(CN)_{n_3}}^{\ominus} \right) + \frac{n_3}{2m_3} RT \ln P_{N_2} - \frac{1}{m_3} RT \ln a_{M_{m_3}(CN)_{n_3}} \dots\dots\dots (7)$$

$$A_{(4)} = -RT \ln a_M \dots\dots\dots (8)$$

となる。

Fig. 5～Fig. 8 に Fe, Mn, Cr, Ca, Al, Mg, Si, Ti, Zn, Li, K, Na の 12 元素に対する各反応の親和力の計算値を高炉内垂直方向の温度分布と対応させて示した。図中で親和力の大きい化合物がより安定となる。用いた熱力学データは文献 (21), (22), (23) によつた。Ni, Co, Cu 元素の親和力図は Fe に、V は Mn に類似する。計算は特に記さない限り $a_{\text{化合物}}=1$ とした。図中で一部親和力値を示す線が中断しているが、熱力学データのない領域である。M ($a_M=X$) として示した線は金属Mが銑鉄中に溶解し、活量値がXになる場合と金属が蒸気となり活量がXである場合を想定した計算値である。したがつてその時の蒸気圧は $P_X=a_M P_0$ (P_0 はその温度での純物質の平衡蒸気圧) である。ハッチで示した領域はその化合物がとりうる活量範囲を近似的に示した。これらの図より各元素と化合物の循環挙動を推定することが可能である。例えば Fig. 5 に示す Mn の場合、高温域で $a_{\text{Mn}}=10^{-3}$ の活量をもつ Mn 蒸気 (1600 °C で 10^{-4} atm 程度となる²¹⁾) はボッシュガスにより炉上部に移動し、1300°C 近辺で炉内の O_2 , S_2 と反応し、MnO, MnS になることがわかる。

2.4 高炉内の各成分と平衡する P_{S_2} , P_{Cl_2} の計算

非金属元素 S と Cl の循環挙動について考える。金属元素または金属化合物と S, Cl との反応を次式で表わす。

$$\frac{2O_4}{m_4 P_4} M_{m_4} W_{n_4} + Z_2(g) = \frac{2}{P_4} M_{O_4} Z_{P_4} + \frac{n_4 O_4}{m_4 P_4} \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{2O_5}{P_5} M + Z_2(g) = \frac{2}{P_5} M_{O_5} Z_{P_5} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、M : 金属元素

W : 非金属元素 (O, S)

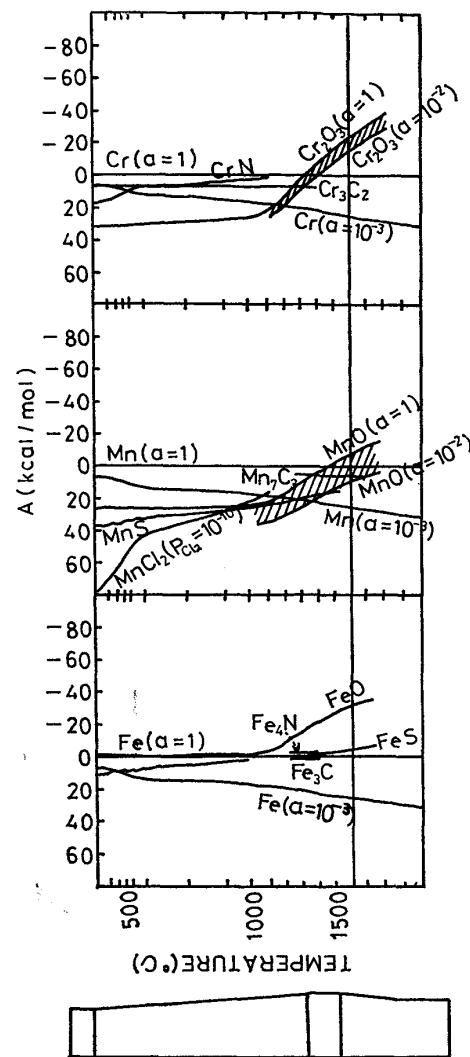


Fig. 5. Affinities of compounds of Fe, Mn, and Cr in blast furnace.

Z : 非金属元素 (S, Cl)

上式より Z_2 ($Z=S, Cl$) ガスのポテンシャルは (11), (12) 式で表わされる。

$$RT \ln P_{Z_2} = -A_{(1)}^{\ominus} + RT \ln P_{W_2}^{n_4 O_4 / m_4 P_4} \dots\dots (11)$$

$$RT \ln P_{Z_2} = -A_{(2)}^{\ominus} - RT \ln a_M^{2 O_5 / P_5} \dots\dots\dots (12)$$

ここで $A_{(1)}^{\ominus}$, $A_{(2)}^{\ominus}$ は (11), (12) 式の反応の標準親和力である。高炉内で安定な Z 化合物のもつ Z_2 ポテンシャルを Fig. 9 に示した。図中には 2.2 節で計算した炉内の H_2S がもつ P_{S_2} 値, $P_{Cl_2}=10^{-10}$ atm の仮定値も同時に示した。また、(11), (12) 式の計算には 2.2 節の各推定分圧値を用い、(12) 式の a_M は 1 とした。これより高炉内での S, Cl の循環形態が推定できる。例えば S の場合、シャフト部ではガス状の H_2S よりも Na_2S (K が Na と似た反応性を示すことから K_2S もシャフト部で安定と考えられるが高温での自由エネルギーのデータがないため K_2S の計算はおこなっていない。), CaS ,

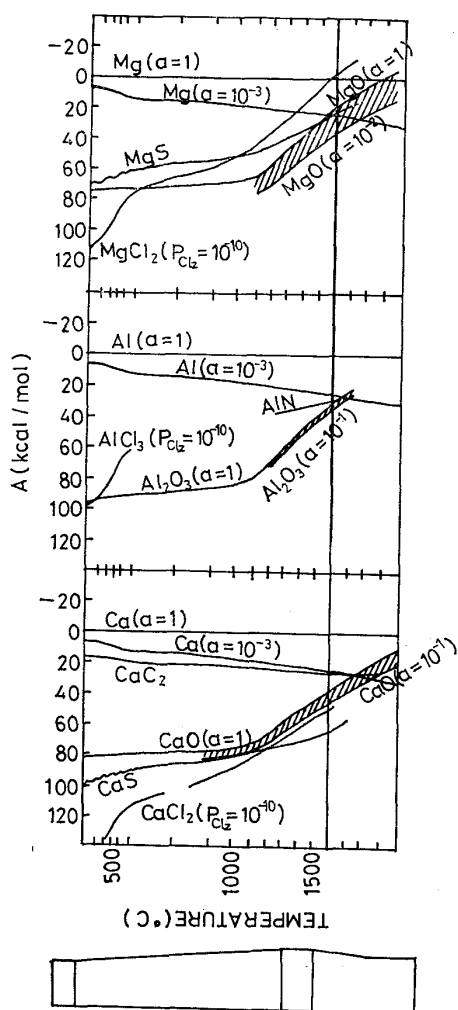


Fig. 6. Affinities of compounds of Ca, Al, and Mg in blast furnace.

FeS の形態が安定であるが、炉下部では Na_2S (又は K_2S)、FeS は還元され、一部は CaS 、 MnS 、 MgS となつてスラグ化し、一部は H_2S として再び炉内を上昇すると考えられる。

3. 高温質量分析計による高炉内容物から発生する蒸気種の同定

前章での熱力学的考察による各元素の循環挙動に関する推定の定量的な裏付けを四重極共振形質量分析計 (通称マスフィルター) と Knudsen セルを組み合わせた蒸気圧測定装置²⁴⁾ によつて行なつた。測定は銑鉄、高炉スラグ、休風時に羽口先から採取したコークスを用い、各温度で放出される蒸気種の同定と蒸気圧の推定を行なつた。

3.1 試料と実験

実験に供した各試料の化学分析値を Table 2 に示す。銑鉄はブロック状 ($5 \times 10 \text{ mm}$)、高炉スラグと羽口コークスは

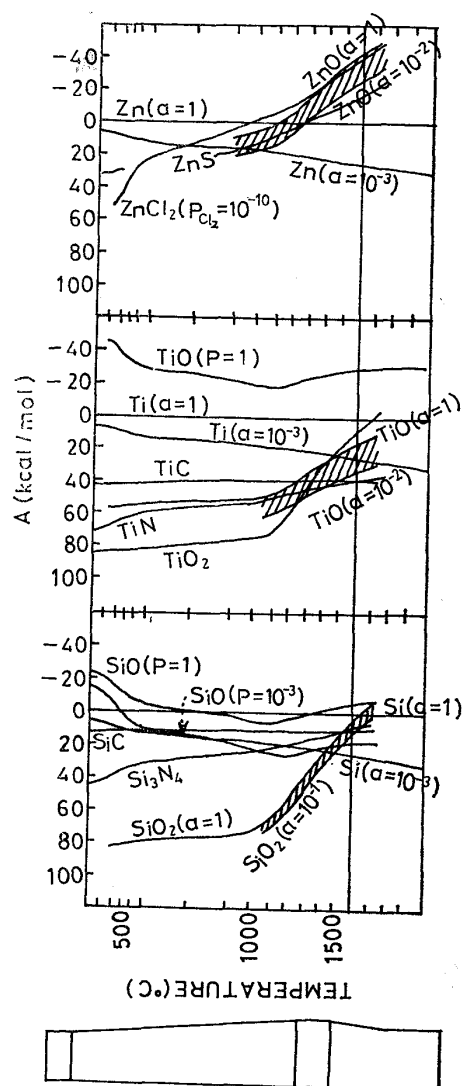


Fig. 7. Affinities of compounds of Si, Ti, and Zn in blast furnace.

スは $1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度の粒状にして測定した。測定は銑鉄の場合は 1600°C の一定温度でスラグ、羽口コークスの場合はステップ状に温度を上げて数水準の温度で行なつた。一つの温度水準での測定に約 1 h を要した。測定後取り出した Al_2O_3 セルはフタとルツボが密着しており、黒鉛セルの場合も試料のふきこぼれは認められなかつた。マスフィルターの各設定値はイオン化電圧 = 27.5 V 、イオンエネルギー = 4.7 V 、エミッション電流 = 3 mA であつた。

3.2 実験結果

質量スペクトルの解析は以下の方法によつた。ビームシャッター開時と閉時のピーク高さの差はシャッター下部のセルから放出されたガス種のイオン強度を表わすが、本装置の分析管の測定誤差とシャッター上下の真空度差を考慮し、ビームシャッター開時と閉時のピーク高さの比が 1.10 以上の場合をシャッター下部からの有意

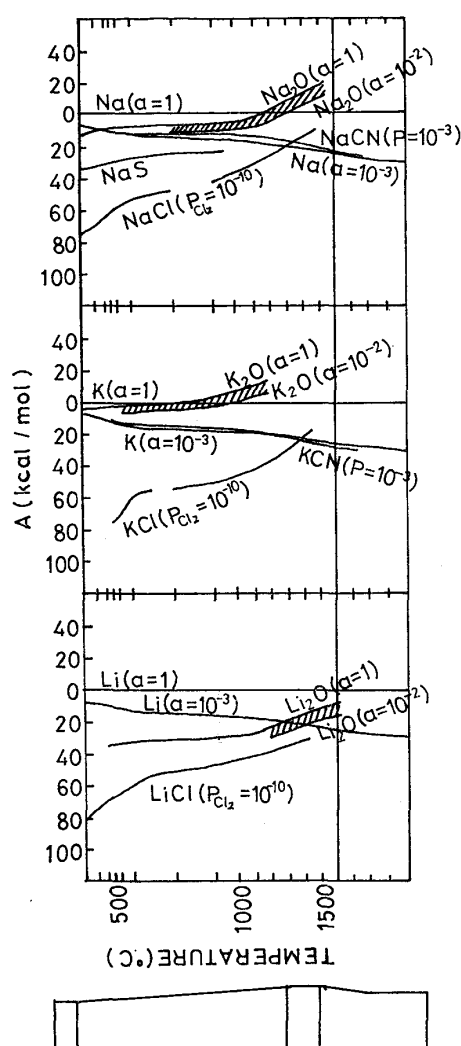


Fig. 8. Affinities of compounds of Li, K, and Na in blast furnace.

の信号とし、この値からブランク実験の値を差し引いた質量スペクトルを用いて同位体存在比から各蒸気種を同定した。結果を Table 3, 4, 5 に示す。蒸気種欄にある2種以上の蒸気種は本装置の精度 ($\pm 5\%$) 上、同位体存在比だけでは判別しがたい蒸気種を意味する。

3.2.1 鉄鉄から放出される蒸気種について

鉄鉄から放出される蒸気種は各元素の活量測定値から熱力学的に推定できるが、本測定法の検証を目的として測定した。Table 3 より 1600°C で鉄鉄から放出される蒸気種としては Fe, Mn が高濃度で検出され、他に断定的ではないが C_2 , COS , S_2 なども認められた。一方熱力学計算による 1600°C での元素の蒸気圧は $P_{\text{Mn}} \sim 7.8 \times 10^{-4} \text{ atm}$, $P_{\text{Fe}} \sim 6.6 \times 10^{-5} \text{ atm}$ と推定され、本測定の結果とほぼ一致する。

本測定法における定量性を検討する。一般にイオン化室でイオン化される蒸気種 i のイオン電流は装置によつ

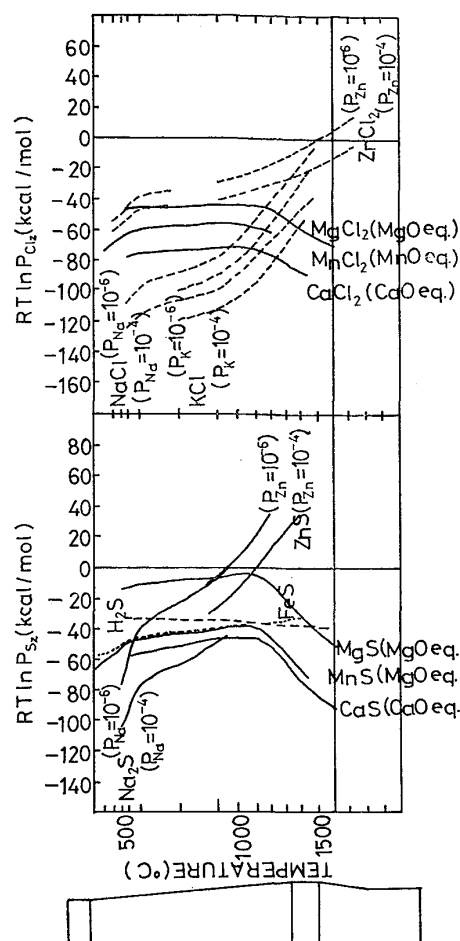


Fig. 9. P_{S_2} and P_{Cl_2} of compounds in blast furnace.

て定まる定数と実験条件によつて定まる変数に分けて次のように示される。

$$I_i^+ = \frac{k}{T} \sigma_i S_i P_i \quad \dots \dots \dots (13)$$

ここに、 T : 絶対温度 S_i : 二次電子増倍率

k : 装置定数

σ_i : イオン化断面積

いま、 $S_{\text{Mn}} = S_{\text{Fe}}$, $\sigma_{\text{Mn}}/\sigma_{\text{Fe}} = 0.97^{26)}$ とし、 P_{Mn} と P_{Fe} に前述の熱力学計算値を用いると $(I_{\text{Mn}}^+/I_{\text{Fe}}^+) = 12.1$ となり、実測の値 $(I_{\text{Mn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)_{\text{実測}} = 2.0$ より大きい。しかし試料の Mn が所定温度までの昇温時に相当量蒸発減量し、測定時に濃度が低下することを考えると、本測定により蒸気圧の高い蒸気種でもそのオーダーは推定できると考えられる。本装置により測定した純 Cu の蒸発のエンタルピーは文献値である 75.3 kcal/mol とよく一致した。またセル内の分圧値が大きくなつた時にセルオリフィスからの分子の流出が Knudsen 条件を満たしているかどうか問題となるが、純 Cu の測定ではセル内の圧力が 10^{-3} atm 程度の場合でも文献値とよく一致した値を得

Table 2. Chemical composition of materials (wt%)

(a) Pig iron				
C	Si	Mn	P	S
4.72	0.67	0.91	0.127	0.654

(b) Blast furnace slag							
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Na	K	S
6.54	16.55	35.37	38.03	0.93	0.31	0.72	1.26

(c) Coke collected at tuyere level			
V.M.	Ash	F.C.	S
0.47	19.22	80.31	0.44

Ash	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
	5.55	52.6	26.1	1.2	2.9	0.55	1.9

Table 3. Species vapourized from pig iron at 1 600°C.

<i>m/e</i>	Vapour species	Ion intensity
24	C ₂ , Mg	22.6
54	Fe	71.6
55	Mn	1550.0
56	Fe	651.2
57	Fe	52.0
58	Fe	5.3
60	COS, SiO ₂	2.7
62	COS, P ₂ , SiO ₂	4.1
64	S ₂ , Zn, SO ₂ , TiO	3.8
66	S ₂ , Zn, SO ₂ , TiO	1.1

Table 4. Species vapourized from slag at high temperatures.

<i>m/e</i>	Vapour species	Ion intensity		
		1 000°C	1 200°C	1 400°C
7	Li	2.6	9.7	2.4
23	Na	23.6	320	3.8
24	Mg, C ₂ ?		10	694.8
25	Mg			91
26	Mg			160
31	P			30
39	K	280	390	31
40	MgO, Ca, C ₂ O?			2 500
41	K		40	10
44	SiO			1 220
45	SiO			82
46	SiO, Na ₂			62
48	Ti?, SO?			1.7
54	Fe			20
55	Mn		43	18
56	Fe, MgS?, CaO?		18	321.4
57	Fe			11
58	Fe			1.0
60	SiO ₂ ?, COS?			63.8
61	SiO ₂ ?			3.3
62	SiO ₂ ?, P ₂			4.5

Table 5. Species vapourized from coke (collected at tuyere level) at high temperatures.

<i>m/e</i>	Vapour species	Ion intensity			
		1 000°C	1 200°C	1 400°C	1 600°C
7	Li			1.7	
23	Na	218	33.6		
24	Mg, C ₂	1.0	147.0	43.1	
25	Mg		18.0	5.1	
32	S, COS				7.0
34	S, COS				1.4
35	Cl?				2.6
39	K	200	1 150	80	
44	SiO				210
45	SiO				11.3
46	SiO			2.2	6.9
47	Ti?				1.5
48	Ti?				4.2
50	Ti?				1.2
52	Cr?				3.0
54	Fe			9.8	112
56	Fe			110	1 780
57	Fe				62
58	Fe, Ni?				42.5
59	AlO ₂				4.0
60	Ni, SiO ₂ , COS		5.9	7.5	11.2
62	Ni, SiO ₂ , COS, P ₂		1.0	3.8	2.5
63	TiO, Cu			2.0	1.0
64	TiO, S ₂ , SO ₂			3.5	7.0
70	Al ₂ O			124	5.1

ている。

3.2.2 高炉スラグから放出される蒸気種について

Table 4 より 1 000~1 400°C で高炉スラグから放出される蒸気圧の高い蒸気種としては Li, Na, K, Mg, Mn, Fe, SiO, SiO₂, P, P₂ が認められ、その他断定はできないが COS, C₂O, Na₂ が検出された。高炉スラグについての測定結果はすでに大内ら²⁷⁾により報告されているが、本測定とほぼ同様の蒸気種を同定している。Fig. 10 に本測定における Li, Na, K, Mn, P, Fe, Mg, SiO の各イオン強度と推定蒸気圧の温度変化を示した。推定蒸気圧は *i* 種の蒸気圧を前節の(13)式で *k* を一定と考え、 $\sigma_i = \sigma_{Fe}$, $S_i = S_{Fe}$ と仮定し I_{Fe} と I_i の比較から鉄の計算平衡蒸気圧を用いて計算した。Li, Na, K, Mn の各蒸気圧が高温度で減少する傾向はこれらの元素の蒸発速度が速く、所定温度に昇温する過程で試料の濃度が低下したためである。SiO, Mg, K, Na, Mn は 1 500°C 付近で 10⁻³ atm 以上に達することが推定される。

3.2.3 羽口コークスから放出される蒸気種について

Table 5 より 1 000~1 600°C で羽口コークスから放出される蒸気種として Na, K, Li, Mg, SiO, Fe が確認され、その他断定しがたいが S₂, Cl, COS, Ti, Na₂,

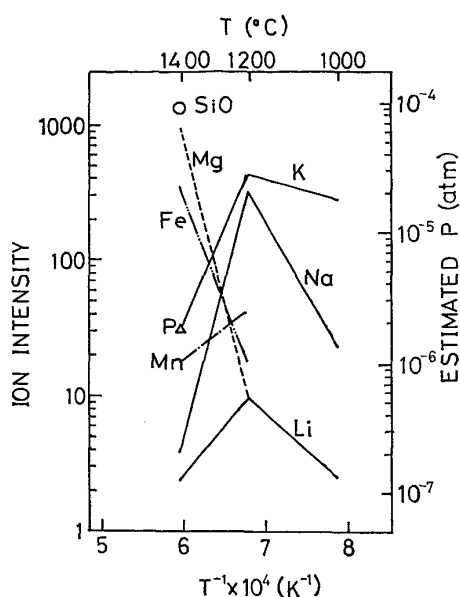


Fig. 10. Estimated vapour pressures of species vaporized from slag at high temperatures.

Al_2O_3 , Ca も検出された。Fig. 11 にこれら蒸気種のイオン強度と推定蒸気圧の温度変化を示した。図よりアルカリ金属は $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の低温で蒸発し、SiO は 1600°C になつて蒸発する。SiO が検出されたことは大内ら²⁷⁾の結果と相違するが、熱力学計算からも SiO の発生が可能と考えられる。また羽口先レースウェイでコークスが燃焼する際に灰分から発生する SiO の分圧は本実験での値とは異なると推定される。

4. 考 察

熱力学的考察と高温質量分析計による蒸気圧測定から高炉内での各元素の循環形態、循環領域、循環量の推定を Table 6 にまとめた。以下にこれらの推定と現在までに報告されているゾンデ試験、解体調査結果などとの対応を検討する。

4.1 アルカリの循環について

炉内のアルカリの循環については最近板谷ら⁴⁾、田口ら²⁸⁾のシャフト部で採取したダスト分析からの報告がある。それらの報告によると 1100°C 以下の温度領域から採取されたダストは KCl, Zn が多く、それ以上の温度領域ではシアン化物が多い。またダストが炉内でガス状態で存在していたとして分圧値を計算し、 P_K は 1250°C 付近で 1×10^{-3} atm 程度と推定している。これらの結果は本報告の熱力学的計算による K, Zn の循環形態の推定と一致し、又高温質量分析計による K の推定蒸気圧ともほぼ一致する。また P_K と P_{KCN} が高温で同じ程度の分圧値をもつことは熱力学的検討と一致する。このようにアルカリの循環について熱力学的検討、高温質量

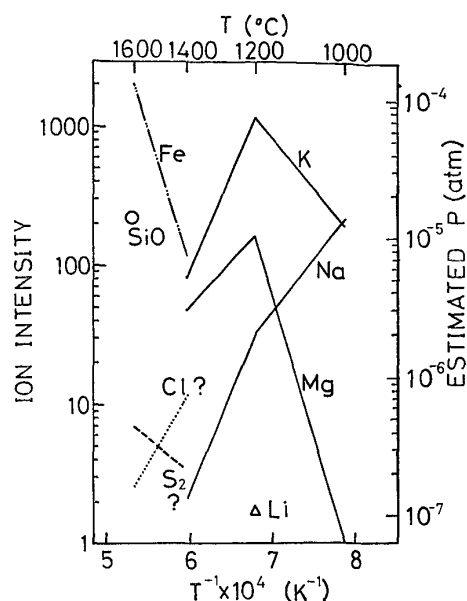


Fig. 11. Estimated vapour pressures of species vaporized from coke (collected at tuyere level) at high temperatures.

分析計による蒸気圧の測定が垂直ゾンデによるシャフト部で採取したダスト分析による推定とよく一致し、循環形態、循環領域、循環量の推定が明確となった。また炉下部で $P_K + P_{\text{KCN}} = 1 \times 10^{-3}$ atm として計算した K の循環量は送風原単位を約 $1 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \text{pig}$ として約 $2 \text{ kg/t} \cdot \text{pig}$ であり、広畑解体調査³⁾からの推定量 $12.17 \text{ kg/t} \cdot \text{pig}$ に比較して 1/5 程度であるが、この差は K の蒸気圧が羽口近傍で 10^{-3} atm 以上の分圧値になる可能性があることから、この分の蒸発量の差になるとも考えられる。

4.2 SiO の循環について

SiO ガスの循環は銑中 Si 量との関係から現在まで多くの研究がなされてきた。例えば槌谷ら¹⁷⁾は P_{SiO} を変化させた場合の銑鉄による Si 吸収速度を検討し、ボッシュガス中の P_{SiO} の大小が銑中の Si 濃度を左右することを示した。羽田野ら²⁹⁾は槌谷らの実験結果を用い、溶銑中 Si と操業因子の関係を操業データに基づいて解析し、Si レベルが炉下部での溶銑滴下距離と P_{SiO} に依存することを示した。しかしそれらの研究では SiO の発生源をコークス Ash 中の Free SiO_2 と仮定しているが、本測定においてはスラグからは 1400°C で 10^{-4} atm 程度の蒸気圧が得られ 1600°C のコークスからの蒸気圧よりは高い。このことは燃焼状態にあるコークスと単に加熱しただけのコークスとは SiO の発生量が異なることは明らかであるが、SiO の発生源がコークス中の free SiO_2 のみではなく、羽口近傍の熔融スラグ、滴下中のスラグも発生源である可能性が大きいことを示

Table 6. The circulation behaviour of elements in blast furnace.

Element	Vapour pressures estimated by high temperature mass spectrometer	Circulation behaviour
Fe	$P_{Fe} \sim 10^{-4}$ atm from pig iron at 1700°C	Fe has a high vapour pressure near the race-way zone, but it condenses without any reactions at lower temperature zone.
Mn	$P_{Mn} \sim 10^{-3}$ atm from pig iron at 1600°C $P_{Mn} \sim 10^{-5}$ atm from slag at 1400°C	Mn in the pig iron has a high vapour pressure and MnO in slag is reduced below the bosh region. It is carried upward by the bosh gas, and its fraction is absorbed by pig iron and the remainder is oxidized or sulphurized to MnO or MnS at the bosh or belly.
Si	$P_{SiO} \sim 10^{-4}$ atm from slag at 1400°C $P_{SiO} \sim 10^{-5}$ atm from coke at 1600°C	Si vapour pressure is low even near the race-way zone. Si circulation is carried out as a compound of SiO. It has a high vapour pressure at the hearth and bosh. Its fraction reacts with pig iron at the bosh or belly and the remainder is oxidized to SiO ₂ at the belly.
Mg	$P_{Mg} \sim 10^{-4}$ atm from coke and slag at 1400°C	Mg has a high vapour pressure near the race-way zone. It is carried upward by the bosh gas and oxidized or sulphurized to MgO or MgS at the bosh or belly.
Zn	Zn is not detected from coke, slag, and pig iron	ZnO is reduced at the lower part of the shaft. It is carried upward by the bosh gas and oxidized or sulphurized to ZnO or ZnS at the lower temperature zone.
Na, K	P_{Na} or P_K is larger than 10^{-4} atm from slag and coke at 1400°C	K ₂ O is more easily reduced than Na ₂ O, but both are reduced until the lower part of the shaft. The most stable gaseous compound is chloride at the shaft and cyanide at the belly or bosh, and Na (K) vapour is also similarly stable as cyanide. The circulating gaseous compound condenses to chloride crystal, or sulphurized to Na ₂ S (K ₂ S) at the lower temperature zone.
S		The stable compound of S is Na ₂ S, FeS, CaS, H ₂ S at the shaft, but Na ₂ S and FeS are unstable at the high temperature zone. Its fraction is absorbed by slag and the remainder is reduced to H ₂ S.
Cl		The stable compound of Cl is NaCl and KCl at the shaft and are unstable at the high temperature zone. Its fraction absorbed by slag and the remainder circulates in blast furnace.

唆している。

4.3 その他の循環について

Mn, Mg の循環の高炉操業への影響は炉下部で存在する高 Mn 蒸気 (銑鉄から 1600°C で $P_{Mn} \sim 10^{-3}$ atm, スラグから 1400°C で $P_{Mn} \sim 10^{-5}$ atm), 高 Mg 蒸気 (スラグから 1400°C で $P_{Mg} \sim 10^{-4}$ atm) による気相脱硫の可能性が考えられる。すなわちこれらの高分圧蒸気は羽口近傍, 炉床湯溜り, ボッシュ部で直ちに気相中の S と反応し MnS, MgS となりスラグ化し, 炉外に排出される。このような炉下部での Mn, Mg による気相脱硫の実際操業上での検証は未だ報告がなく, 今後の問題と考えられる。S の循環については別に報告する予定である。

5. ま と め

高炉炉内ガス成分の実測値を用いた熱力学的計算と高温質量分析計による高炉内容物から蒸発する蒸気種の同定, 蒸気圧の推定から高炉内での各元素の循環挙動に関し以下の結論を得た。

(1) Fe は燃焼帯又は炉床湯溜りから高分圧 (1600°C で 6.6×10^{-5} atm) で蒸発するが他元素とは反応せず低温部で凝縮, 再降下の循環をする。

(2) Mn は燃焼帯又は炉床湯溜りの銑鉄から 1600°C, [%Mn]=1.0 の場合, $P_{Mn} \sim 10^{-3}$ atm の高分圧で又スラグからは 1400°C で 10^{-5} atm の蒸気圧で蒸発し, 一部は滴下する銑鉄に吸収されるが残りはボッシュ,

ベリー部で MnO , MnS となり再び炉内を降下, 循環する. 炉下部での高分圧 Mn 蒸気による気相脱硫が考えられる.

(3) Si は SiO の形態で炉内を循環する. SiO はスラグから 1400°C で約 10^{-3} atm , 燃焼を伴わず単に加熱状態のコークスからは 1600°C で 10^{-4} atm の分圧値をもつて蒸発し, 一部は滴下鉄と反応し, 残りはベリー部で酸化して SiO_2 となり再び炉内を降下, 循環する. 鉄中 Si 濃度を決定する SiO 発生源は主にコークス中の SiO_2 であるが, 羽口近傍の溶融スラグ, 滴下スラグからの SiO の蒸発も寄与があると考えられる.

(4) Mg はスラグ, コークスから 1400°C で約 10^{-3} atm の高分圧で蒸発し, ボッシュ, ベリー部で MgS , MgO となり, 再び炉内を降下, 循環する. Mn と同様炉下部での高 Mg 蒸気による気相脱硫は重要であろう.

(5) ZnO はシャフト下部以下で還元されて Zn となり, シャフト部で O_2 , H_2S と反応して ZnO , ZnS となつて再び炉内を降下, 循環する. Zn はスラグ, 鉄鉄とともに排出されず, ダストとして炉外に排出される.

(6) Na , K はシャフト下部以下で還元され, 炉下部では金属蒸気, シアン化物, 又シャフト部では主に塩化物となつて炉内を再び降下, 循環している. スラグ, コークスから蒸発する蒸気圧は 1000°C で 10^{-4} atm , 1400°C で 10^{-3} atm 以上に達する.

(7) S はシャフト部では Na_2S , FeS , CaS として存在するが炉下部では Na_2S , FeS は不安定となり, 一部は CaS , MnS , MgS となつてスラグ化し, 一部は H_2S となつて炉内を再び上昇する.

(8) Cl はシャフト部で NaCl , KCl として存在するが, 炉下部では不安定となり, 一部はスラグ化し, 一部はガス塩化物となつて再び炉内を上昇し循環する.

高温質量分析計の製作にあたり設計当初から御指導および有益な助言をいただいた早稲田大学理工学部加藤栄一教授ならびに研究室の諸氏に感謝の意を表する.

文 献

- 1) 児玉惟孝, 斧 勝也, 堀尾竹弘, 高橋良輔: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1739
- 2) 神原健二郎, 近藤真一, 佐々木稔, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, 61(1975), S 43
- 3) 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
- 4) 板谷 宏, 福武 剛, 岡部俠児, 長井 保: 鉄と鋼, 62(1976), p. 472
- 5) International Symposium on "Alkali in Blast Furnace-State of the Art" June 28th, (1973),

McMaster Univ., Canada

- 6) K. P. ABRAHAM and I. STAFFANSSON: Scand. J. Met., 4(1975), p. 193
- 7) K. S. NANAVATI and G. M. COHEN: Ironmaking Proceedings, (1972), p. 133
- 8) J. D. ASHTON, G. V. GLADYSZ, J. E. R. HOLDITCH, and G. H. WALKER: J. Metals, (1974), p. 47
- 9) G. A. VOLOVIK, K. I. KOTOV, V. I. KOTOV, V. Kh. KATSMAN, and I. I. DYSHLEVICH: Steel in USSR, (1972), p. 341
- 10) S. H. BROOKS: Ironmaking Proceedings, (1968), p. 18
- 11) G. R. RIGBY: JISI, 161 (1949), p. 295
- 12) R. J. HAWKINS, L. MONTE, and J. J. WATERS: Ironmaking and Steelmaking, (1974), p. 151
- 13) 西 徹, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, 59(1973), S 312
- 14) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 62(1976), S 28
- 15) W. K. Lu.: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 49
- 16) H. ITAYA, H. W. GUDENAU, K. S. GOTO: Trans. ISI, 15(1975), p. 429
- 17) 槌谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1927
- 18) 槌谷暢男, 大谷正康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 59(1973), p. 33
- 19) 岡部俠児, 浜田尚夫, 渡辺昭嗣: 鉄と鋼, 55(1969), p. 764
- 20) H. NEUHAUS, H. J. LANGHAMMER, H. G. GECK, H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 1
- 21) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, (1967), [The Pergamon Press]
- 22) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I, (1963) [Addison-Wesley Pub. Company]
- 23) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, (1973), [Springer-Verlag]
- 24) 岡部俠児, 高田至康, 角戸三男: 学振製鉄54委員会資料, 54委-1367 (1976)
- 25) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61(1975), p. 3050
- 26) J. B. MANN: J. Chem. Phys., 46(1967), p. 1646
- 27) 大内義昭, 古川 武, 古川高司, 加藤栄一: 鉄と鋼, 60(1974), S 350
- 28) 田口整司, 小板橋寿光, 稲谷稔宏, 高田至康, 槌谷暢男, 高橋洋光, 奥村和男, 田川義輝: 鉄と鋼, 63(1977), A 71
- 29) 羽田野道春, 山岡秀行, 山縣千里: 学振製鉄第54委員会資料, 54委-1392 (1976)
- 30) 高田至康, 槌谷暢男, 岡部俠児, 田中和精, 芹沢保又, 高橋洋光, 久保秀穂, 西山哲司, 橋爪繁幸: 鉄と鋼, 63(1977), S 434