

討 2

銑鉄中 Si の還元源とその還元機構

東大生研 ○ 鈴木 吉哉 桑野 芳一 中村 成子
元東大生研 館 充 千葉工大 鶴部 実

1. 緒言

コークス灰分の SiO_2 を高炉内でメタルに移行する Si の主要な源泉とする見解は新しいものではないが、 SiO_2 経由の還元機構が重視されるようになつてから再び注目の的となり、これを実験的に確かめようとする試み¹⁾も行われている。一方これを否定する見解も早くからあり、現に鉄物銑を吹く場合に、しばしば Si 源として珪石が装入されるという事実もあつて、コークス灰分以外の SiO_2 の Si 源としての寄与も否定しきれない状況にある。こうして何が主要な Si 源であるかの問題は、いわば積年の課題であるが、最近オールコークス操業下での低 Si 鋼の製造というニーズとも関連して、その解決が望まれている。著者らはこの問題解決を意図として、1981年、7月30日～8月8日に10日間の短かい期間ではあるが、試験高炉で通常コークスと灰分をほとんど含まないピッチコークス 100% の比較使用試験操業を行い、Si 源とその還元機構について一定の知見をえたので報告する。

2. 原料と操業概要

2.1. 原料

表1に使用した原料の組成と調和平均粒度を一括して示す。焼結鉱と通常コークス（以下OC）は川崎製鉄・千葉製鉄より入手したが、焼結鉱はOCからピッチコークス（以下PC）への切替に伴つて、それ自体が有力な SiO_2 源である珪石を多量に使用せざるをえなくなるという事態となるべく避けるため、脈石塩基度の余り高くないものを使用するよう留意した。

またPCは日鉄化学製のものであるが、OCに比べて冷間強度の水準が低く、機械的衝撃に弱い面があり、これによる炉況悪化の懸念もあつたので、OCより篩分け粒度を大きくして使用した。

2.2. 操業概要

操業のすすめ方はOC操業を先行し、後半にPC操業を行う方式をとつた。OC100%からPC100%への切替は一挙には行わず途中 PC25%、75% の配合段階を踏んだ。この間PCの配合率増大につれ、固定炭素の増化（およびスラグ量の減少）と考えうるガス利用率の向上を考慮して、O/Cを適宜増して熱レベルの調整をはかるように心がけた。また鉱石脈石中 SiO_2 の挙動をわかり易くするために、PCの配合を高めてもスラグ塩基度が上がりすぎて操業上のトラブルを招くおそれがない限り、珪石は使用しない方針をとり、このためPC25%段階では珪石を配合しなかつた（表2）。PC75%の段階でも当初は珪石の配合を控えることにしたが、表2にみられるように、OC操業からPC25%操業への移行で、いつたん低下した Si（0.2%程度）が上昇傾向を示し、スラグの流動性低下の懸念も生じたので、後には珪石を控え気味に配合するようにした。なおこのPC75%段階から、出津口からの溶銑の多量流出、出銑・出津口付近鉄皮一煉瓦積間隙からガスが盛んに吹き出すといった現象がみられるようになつた。こうした炉下部状態の変化はPC100%段階で一層顕著となり、炉頂部の肉眼観察で、かなり強い周辺流化と壁際装入物の流動化も確認されるに至つた。一方 Si はこの段

表1 原料の組成と調和平均粒度

a コークス

	固 定 炭 素	揮 發 分	灰 分	灰 分 組 成				調 和 平 均 粒 度 (mm)
				SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	
通常コークス	87.33	1.13	11.56	54.13	34.10	3.69	7.23	13.74
ピッチコークス	99.15	0.56	0.29	—	—	—	—	17.07

b 硅石類

	T Fe	Fe O	SiO_2	Al_2O_3	Ca O	Mn O	Mg O	塩 基 度	調 和 平 均 粒 度 (mm)
焼結 鉱	57.41	4.68	6.66	1.89	9.05	0.14	0.64	1.37	3.01
珪 石	94.53	2.88	0.04	0.58	—	—	—	—	—

表2 搾取成績

	通常コークス 8/1 8/2 15'00"~15'00"	ピッチャーコークス 8/3 8/4 22'00"~19'00"	ピッチャーコークス 75 % 配合 8/5 8/6 0'00"~20'00"	ピッチャーコークス 100 % (I) 8/6 8/6 0'00"~16'00"	ピッチャーコークス 100 % (II) 8/7 8/8 8'00"~3'00"		
						計器測定・N min	圧力 kg/cm ²
送	5.31	5.32	5.24	5.24	5.56	24.7	0.155
圧 力	0.155	0.152	0.158	0.157	0.173	16.2	—
温 度	797	797	794	804	783	1.56	—
温 度 %	3.10	2.74	2.36	1.76	2.54	—	—
通常コークス kg	2539.5	1556.8	443.5	0	0	CO %	24.7
ピッチャーコークス "	0	531.6	1320.9	1390.2	2266.8	CO ₂ %	16.2
焼結鉱 "	5648.9	5579.1	4902.3	4011.0	6477.6	H ₂ %	1.56
珪 石 "	0	0	67.9	99.9	198.3	S %	—
入 OC	2.53	2.67	2.78	2.86	2.86	温 度 °C	294
袋 回 数	253	215	175	139	188	CO ₂ %	23.6
袋	4.37	4.34	4.39	4.40	4.40	CO ₂ %	16.4
C %	1.24	1.05	0.99	1.30	1.35	H ₂ %	1.49
Si %	42.9	44.8	44.6	45.4	45.8	S %	0.032
Mn %	0.13	0.12	0.12	0.18	0.12	温 度 °C	1453
Fe %	1.23	0.026	0.018	0.012	0.024	CO ₂ %	164.0
SiO ₂ %	34.9	34.3	35.0	37.4	38.4	CO ₂ %	161.8
CaO %	42.9	44.8	44.6	45.4	45.8	H ₂ %	1539
Al ₂ O ₃ %	15.5	13.4	10.9	11.7	11.5	S %	57.7
FeO %	0.89	0.30	1.40	0.53	0.55	温 度 °C	1526
CaO/SiO ₂	1.23	1.31	1.28	1.22	1.14	CO ₂ %	54.4
温 度 °C	1526	1539	1548	1535	1536	H ₂ %	54.4
スラグ生成量 kg/hr	57.7	49.9	50.0	55.8	55.8	S %	—
燃	コーカス比 kg/t-p	645.1	614.6	594.1	574.5	スラグ比 %	351.8
黒	スラグ比 %	351.8	336.2	336.7	339.4	CO %	39.6
指	CO %	39.6	41.0	41.1	42.4	温 度 %	68.1
扣	温 度 %	68.1	71.1	73.0	75.5	CO ₂ %	100.2
立	ソリューション kg/t-p	100.2	90.8	85.1	81.3	CO %	2053
	理論燃焼温度 °C	2053	2058	2082	2032	温 度 %	—

階でOC操業のそれよりも高い水準に推移した。なおPC高率使用に伴う上記下部状態の変化の原因としては、コークスの粒度と層厚の変化、O/Cの増大などに伴う装入物分布の変化、レースウェイ深さの減少なども考えられたが、PCへの切替の初期にスラグ塩基度の上昇を許容したことによるスラグ流動性低下の影響もあるようと思われたので、短期間OC100%操業への切替を行つた。OCに切替後約4.5時間を経て、出津口からの溶銑の大量流出や出銑口付近からのガス吹き出しがなくなり、炉下部状態が急速に正常化したとみられたので、再びPC100%操業に戻つた。なおこの段階では、十分な量の珪石を配合してスラグ塩基度の上昇を防ぐとともに、装入コークス・ベースを10kgから12kgに変更し、コークス層厚をOC100%操業の場合と同程度とし、さらに5%程度(約0.3m³/min)の増風によつてレースウェイの拡大をはかつたが、炉下部の状態は再びOCに切替える前と同様の状態に戻つた。またSiも前と同じ水準に落着いた。

なおこの操業では、Siの還元挙動の検討に資する目的で、OC操業とPC100%操業の両期について、図1に示す位置で、メタル、スラグ試料の採取、温度およびガス組成分布の測定、酸素分圧の測定ならびにイメージスコープによる観察などを行つた。

3. Siの還元とSiO₂源について

3.1. 総括的な還元挙動

前述したように、PC75%以上の段階では多かれ少なかれ珪石を使用する結果となり、それがメタル中Siの有力なSiO₂源になつたであろうことは容易に推察されるが、いずれにしてもコークス灰分が唯一かつ卓越したSiO₂源とはいえないことはあきらかである。したがつてここで検討すべき問題の一つはコークス灰分、鉱石脈石、珪石などのSiO₂のSi源としての相対的な役割はどうかということである。

表3に各期ごとのSiバランスを比較して示す。各操業の期間が短いため、それぞれの特徴を十分よく表わすデータとはいえないが全装入SiO₂に対するSiの還元率はPC25%、75%の段階で低下し、100%の段階で上昇に転じたことがみられる。

ここで表2にみられる各期における操業諸指標(η_{CO} 、ソリューション、ロス炭素量、銑・滓生成量など)の対比により、PCの配合増加につれて熱流比の低下が推察され、それによつて熱レベルが上昇し、Siの還元が促進された可能性も考えられなくはない。しかし炉体接触の進行に伴つて放熱量が逐次増大していること、炉内メタル・スラグ試料の所見から溶落レベルに大きな変化が認められなかつたこと、さらに溶銑温度が操業の全期間にわたつてほぼ同一水準に保たれていることなどから、Siの還元を左右する熱的条件はコークスの性状の相違と直結するもの(たとえば羽口先温度)を除いては、大きく変わなかつたと考えられる。

このことを前提にして表3を見ると、鉱石脈石由來SiO₂量と全装入SiO₂量のほぼ等しいOC操業とPC100%(I)操業とで、総括Si還元率に大差はないから、コークス灰分由來のSiO₂と珪石由來のSiO₂の被還元性には大きな差がないと推察される。つぎに、OC操業期とPC25%操業期とで、鉱石脈石由來のSiO₂とコークス灰分由來のSiO₂の還元率がそれぞれ一定に保たれたとして、Siの収支式を連立させてこれを求めるところ、12%、35%程度の値となる。したがつてPC25%段階で炉床に残存しているとみられる多量の通常コークスの灰分のありうる寄与を無視すれば、両者の被還元性の比は1:3程度と推定される。

3.2. SiO₂の還元機構

図2は炉内から採取したメタルおよびスラグの分析結果から、メタル中のSi濃度(上段数値)とスラグの塩基度

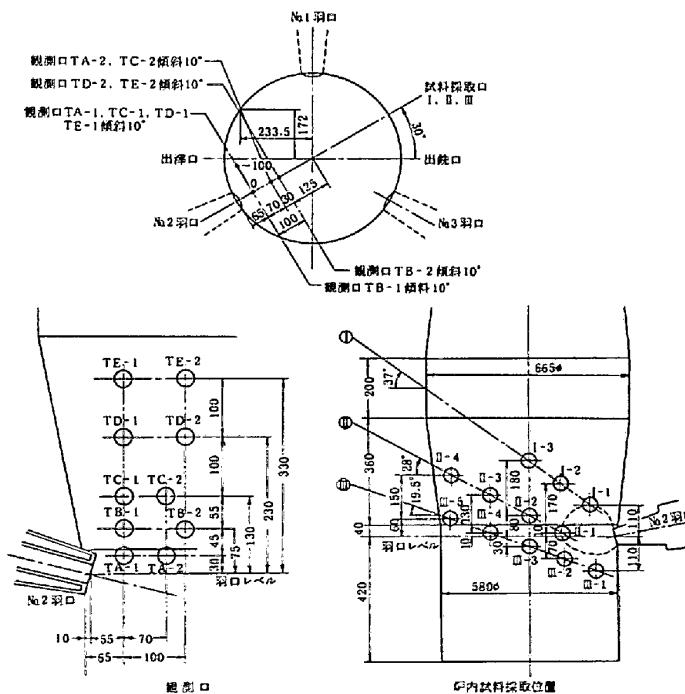


図1 採洞口および炉内試料採取位置

表3 Siバランス

	入量					出量		還元率 (%)
	紅 石	コー クス	硅 石	計	鐵	ス ラ グ	計	
通常コークス	50.45	18.82	—	69.27	12.4	57.30	69.70	17.9
P.C 25%	50.57	13.35	—	63.93	10.5	53.81	64.31	16.4
" 75%	50.79	4.36	10.09	65.24	9.9	54.65	64.75	15.2
" 100% (I)	50.57	—	18.00	65.57	13.0	57.14	70.14	19.0
" 100% (II)	50.57	—	22.03	72.65	12.5	60.82	74.42	18.7

(下段数値)を試料採取位置と対応させて示したものであるが、si はレースウェイから遠ざかるにつれて低くなるという分布がみられる。この分布が温度の同じ傾向の分布と対応するものであることはほとんど自明である。しかし、温度条件の点ではより有利と思われる II-1 ないし I-1 位置の si が III-1、III-2 のそれより低いという事実に注目する必要がある。その一つの理由としてメタルの滞留時間の長さの相違を考えねばならないことはいうまでもないが、そのことは同時に、II-1、I-1 などの位置から III-1、2 などの位置へメタルが降下する間に si の移行が著しく進行すること、すなわちそのための条件が存在することを示すものである。これを SiO 経由の反応機構に即していえば、III-1、2 の位置またはそのごく近傍に、高濃度の SiO ガスの発生に有利な条件のあることを意味する。

表 4、5 にガス組成分布と酸素分圧の測定結果を示すが、これらのデータから I-1 位置より上部にある TO レベル(図 1 参照)でさえ、羽口中心の上方では著しく高濃度の CO₂ が存在して高い P_{O₂} を与えること、また TA、TB、TC のいずれのレベル(図 1 参照)でも、羽口中心から側方へまたはレースウェイ突当りから炉中心方向へある程度遠ざかつて、はじめて CO₂ が 1% 以下ないしゼロに低下し、それに伴つて P_{O₂} も低くなるが、その水準は高濃度の SiO の発生を可能とするほど低くないことを示している。これらの事実はレースウェイの内部や直上部は無論、その周辺でも、羽口レベルより上方では高濃度の SiO を発生する条件がないことを示唆するものである。III-1、2 位置での P_{O₂} の測定値が少ないので、根拠は不十分であるが、レースウェイの直下にあつて高温を保持し、しかも羽口燃焼ガスの影響を受けにくいくこの付近に、高濃度の SiO ガスの発生条件が存在するのではないかと推察される。

また SiO が発生するためには、このような領域にコークス炭素が存在するだけでなく、SiO₂ が供給されねばならない。PC100% 操業の場合には、当然この SiO₂ がスラグの形で供給されると考えねばならないが、OC 操業の場合には、コークス灰分から SiO が直接発生する可能性があることはいうまでもないが、この場合にも、燃焼によつて分離した灰分がレースウェイ周辺を流下するスラグに捕捉され、結局のところスラグの SiO₂ の形で供給されると考えて、スラグーコークス炭素の反応といふ单一の SiO 発生機構を想定することができる。(このような供給機構を想定することは、強い上昇ガス流によつて排除されたスラグ流が、レースウェイ外部周辺に降下すると考えられることからみても無理がない) 図 2 の III-1 位置のスラグ塩基度が OC 操業と PC100% 操業間でほとんど差がなく、しかも最終スラグの塩基度に比べてやや高くなつてゐることが、この单一の SiO 発生機構とともに SiO 発生点としての III-1 を示唆するものとして注目される。また、徳田ら²⁾ はコークススラグ系からの SiO の発生のためには、1600 °C 以上への加熱により、コークスがスラグに濡れるようになることが必要であることを見出している。III-1、2 などの位置の温度が正確に何度かは不明であるが、この位置から採取されたコークス試料には、スラグによく濡れたものも認められており、この条件はなんらかの機構によつて満たされていたものと考えられる。

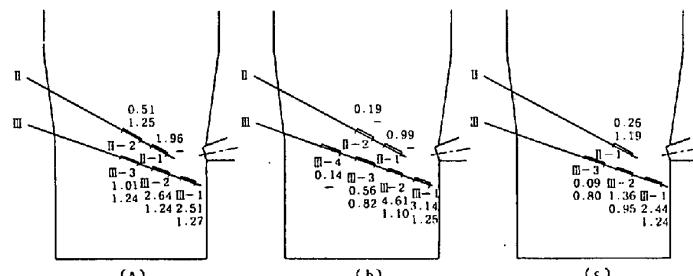


図 2 炉内採取メタル試料の Si % (上段数字) とスラグ塩基度 (下段数字)
(a) 通常コークス換算, (b) ピッチコークス換算 100% (8月6日)
(c) ピッチコークス換算 100% (8月8日)

表 4 レースウェイ付近ガス組成分布

試料採取位置*	通常コークス換算 (8月3日)				ピッチコークス 100% 換算 (8月7日)			
	H ₂ %	O ₂ %	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	O ₂ %	CO %	CO ₂ %
TA-2 0 -100	0.80 2.05	tr tr	21.0 34.3	5.95 0	0.78 1.70	tr tr	17.6 29.5	7.95 2.20
TB-2 0 -100 +10	1.80 2.15 1.95	tr tr tr	32.8 34.3 32.7	0.50 0 0.55	1.95 1.65 —	tr tr —	27.6 28.0 —	2.65 2.55 —
TC-1 0 -100	1.00 2.30	tr tr	19.9 34.2	7.35 0	0.80 1.55	tr tr	14.6 25.8	9.50 3.45
TC-2 0 -100	1.90 2.05	tr tr	32.0 34.5	0.90 0	1.10 1.95	tr tr	25.0 29.8	7.70 2.75

* 0 は羽口中心線上、-100、+10 はそれぞれゾーンズ印入方向で 0 位置より平向、および前方の距離(=)

表 5 酸素分圧測定結果

測定日	測定位置	Temp (°C)	測定 P _{O₂} (atm)	C-CO 平衡 P _{O₂} (atm)	CO-CO ₂ 平衡 P _{O₂} (atm)
通常 コー クス 操業 (8月 3日)	TA-2 0	—	—	—	—
	TA-2 50	—	—	—	—
	TA-2 100	—	—	—	—
	TA-2 150	1470	1.0 × 10 ⁻¹³	1.6 × 10 ⁻¹⁷	?
	TA-2 200	1433	5.4 × 10 ⁻¹⁴	1.1 × 10 ⁻¹⁷	3.3 × 10 ⁻¹⁷
ピッ チ コー クス 操業 (8月 7日)	TA-1 50	—	—	—	—
	TA-1 100	1497	9.8 × 10 ⁻¹³	1.7 × 10 ⁻¹⁷	1.7 × 10 ⁻¹¹
	TA-1 150	1363	2.2 × 10 ⁻¹⁴	4.9 × 10 ⁻¹⁸	1.1 × 10 ⁻¹³
	III-2	—	—	—	—
	III-3	—	—	—	—
ピッ チ コー クス 操業 (8月 7日)	III-3.5	1540	2.1 × 10 ⁻¹²	2.8 × 10 ⁻¹⁷	3.1 × 10 ⁻¹¹
	III-4	1526	1.9 × 10 ⁻¹²	2.5 × 10 ⁻¹⁷	7.0 × 10 ⁻¹²
	III-5	1419	1.6 × 10 ⁻¹³	9.8 × 10 ⁻¹⁸	?
	TA-2 0	1806	1.5 × 10 ⁻⁹	2.0 × 10 ⁻¹⁶	2.2 × 10 ⁻⁸
	TA-2 50	1572	4.7 × 10 ⁻¹¹	3.5 × 10 ⁻¹⁷	1.0 × 10 ⁻¹⁰
ピッ チ コー クス 操業 (8月 7日)	TA-2 100	1405	1.3 × 10 ⁻¹⁴	7.8 × 10 ⁻¹⁸	4.9 × 10 ⁻¹³
	TA-2 150	1155	2.2 × 10 ⁻¹⁷	4.2 × 10 ⁻¹⁹	?
	TA-2 200	919	6.7 × 10 ⁻²²	8.0 × 10 ⁻²¹	4.2 × 10 ⁻²¹
	TA-1 50	1699	1.3 × 10 ⁻⁵	6.4 × 10 ⁻¹⁷	2.9 × 10 ⁻⁵
	TA-1 100	1648	8.1 × 10 ⁻¹¹	4.8 × 10 ⁻¹⁷	4.5 × 10 ⁻⁹
ピッ チ コー クス 操業 (8月 7日)	TA-1 150	1455	9.9 × 10 ⁻¹¹	9.4 × 10 ⁻¹⁶	9.4 × 10 ⁻¹¹
	III-2	1342	6.3 × 10 ⁻¹⁵	4.2 × 10 ⁻¹⁸	1.1 × 10 ⁻¹²
	III-3	1412	1.9 × 10 ⁻¹⁴	8.7 × 10 ⁻¹⁸	1.2 × 10 ⁻¹²
	III-3.5	1542	7.2 × 10 ⁻¹³	3.6 × 10 ⁻¹⁷	8.8 × 10 ⁻¹³
	III-4	1479	9.8 × 10 ⁻¹²	2.0 × 10 ⁻¹⁷	1.7 × 10 ⁻¹²
	III-5	1385	8.7 × 10 ⁻¹³	6.9 × 10 ⁻¹⁸	5.5 × 10 ⁻¹¹

1) C-CO 平衡 P_{O₂} および CO-CO₂ 平衡 P_{O₂} (a) 割定分圧測定時に採取したガス組成より P_{CO}、P_{CO₂} を求め、
 $\alpha_c = 1$ としたときに計算される P_{O₂}。
2) 一印は割定失敗、?印は P_{CO}=tr であるため計算不能

3. 3. 還元速度に関する検討

SiO 経由の Si の還元反応



の速度式は樋谷ら³⁾によつてつきのように与えられている。

$$d[\% \text{Si}] / dt = k_f \cdot a_M \cdot P_{\text{SiO}} \quad (1)$$

あるいは、等温条件下で積分して

$$[\% \text{Si}] = k_f \cdot a_M \cdot P_{\text{SiO}} \cdot t_R \quad (2)$$

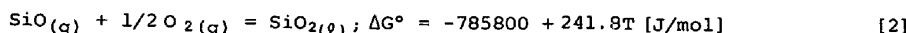
ここで、 k_f ：みかけの反応速度定数 [%/cm²·min·atm]、 a_M ：メタル滴の比表面積 [cm²/g]； P_{SiO} ：SiO ガスの分圧 [atm]； t_R ：メタルの滞留時間 [min]

また田村ら⁴⁾は、樋谷らの実験データを整理して k_f をつきのようく表わしている

$$k_f = 2.116 \cdot 10^8 \exp(-29260/T) \quad (3)$$

そこで、式(2)、(3)を用い温度Tをパラメーターとして k_f 、 P_{SiO} を、また a_M 、 t_R をしかるべく評価して [%Si] の実績を説明するための必要な諸条件を検討してみた。

P_{SiO} については田村ら³⁾と同様



の平衡分圧として評価した。 a_M については、炉内メタル試料の平均粒径として OC 操業時に 3.2 mm、PC 操業時に 1.2 mm 程度という測定値がえられているので、この値から評価した。また t_R については、メタルの滴下距離の推定値 (180 mm)、メタルの質量速度ならびにホールドアップから求めたが、このさいホールドアップの計算には福武ら⁵⁾の実験式を用いた。なお t_R の評価は、ホールドアップとして動的ホールドアップだけを考えた場合 ($t_R^{(d)}$) と全ホールドアップを考えた場合 ($t_R^{(t)}$) との両者について行つた。計算結果を表 6 に示す。これから、 $t_R^{(d)}$ すなわち 0.1 min 程度の滞留

表 6 メタル中 Si の計算値

		通常コークス	ピッチャーコークス 100% (d)	備考
k_f	$T = 1500^\circ\text{C}$	14.40		
	1600°C	34.75		
	1700°C	76.71		
P_{SiO}	$T = 1500^\circ\text{C}$	$6.643 \cdot 10^{-4}$	$8.430 \cdot 10^{-4}$	
	1600°C	$7.460 \cdot 10^{-3}$	$9.467 \cdot 10^{-3}$	
	1700°C	$6.556 \cdot 10^{-2}$	$8.322 \cdot 10^{-2}$	
$[\% \text{Si}]$	$T = 1500^\circ\text{C}$	0.00313	0.00348	$a_y = 2.68 \text{ cmf/g}$ $t_R^{(d)}$ 用
	1600°C	0.0848	0.0943	
	1700°C	1.54	1.83	
	$T = 1500^\circ\text{C}$	0.00833	0.00927	$a_y = 7.14 \text{ cmf/g}$ $t_R^{(t)}$ 用
	1600°C	0.226	0.251	
	1700°C	4.38	4.88	
	$T = 1500^\circ\text{C}$	0.190	0.229	$a_y = 2.68 \text{ cmf/g}$ $t_R^{(d)}$ 用
	1600°C	5.14	6.20	
	1700°C	99.7	120.3	
	$T = 1500^\circ\text{C}$	0.505	0.609	$a_y = 7.14 \text{ cmf/g}$ $t_R^{(t)}$ 用
	1600°C	13.7	16.5	
	1700°C	-	-	

時間では 1600～1700 °C といふ非現実的な温度を考えない限り、Si の実績に近い値はえられないが、 $t_R^{(t)}$ すなわち 7 min 程度の滞留時間をとれば、1500～1600 °C すなわち出津温度で、出銑の Si や炉内採取メタルの Si の値がえられることがわかる。ただし、7 min 程度といふ滞留時間を考える場合には、スラグ-メタル反応による Si の移行も無視できないことになる。すなわち徳田ら⁶⁾の提示するスラグ-メタル間反応による Si の最大移行速度を 1～0.1 mg/cm² · min とし、0.12～0.32 cm のメタル滴径と 7 min 程度の滞留時間について Si を計算すると、1600 °C で数%の Si がメタルへ移行可能ということになる。

4. 結 言

操業時間が短かく、データの精度に問題もあり、今後さらに検討すべき点が多い。ことに各種 SiO₂ 源の寄与率を定量的に評価するためには、まずコークス灰分由来の SiO₂ の被還元性に関する実験的検討が必要である。また SiO₂ の還元機構をより明確にするためには滞留時間の問題、レースウェイ外周底部領域での酸素分圧とそれにおよぼすスラグ中 FeO の影響、コークスのスラグに対する濡れ性などに関する検討も必要と思われる。

文献 1) 片山、田口、樋谷、岡部：鉄と鋼，67(1981)4, s77

2) 海老沢、徳田、大谷：高炉内反応部会資料、15～16

3) 樋谷、徳田、大谷：鉄と鋼，58(1972)14, p1927

4) 田村、斧、西田：鉄と鋼，67(1981)16, p2635

5) 福武、Rajakumar : ibid, 66(1980)13, p1937

6) 徳田、樋谷、大谷 : ibid, 58(1972)2, p219