

討 4 高炉燃焼帯，炉芯部での溶銑，滓，ガスの反応と流動

川崎製鉄㈱ 鉄鋼研 武田幹治 小西行雄 ○田口整司

工博 福武剛

千葉製鉄所 加藤治雄 水島製鉄所 野村 真

1. 緒言 高炉の解体調査により融着帯の存在，および高炉操業における役割が明らかにされて以来，融着帯形状を制御するための装入物分布制御，装入物の塊状帯，融着帯での挙動に研究の力点が置かれてきた。一方，低〔Si〕操業，羽口からの粉体吹き込み操業に関連して，滴下帯，レースウェイ等の炉下部現象の重要性が再認識されている。溶銑中へのSi移行は， SiO(g) を經由して起こることが知られており¹⁾，コークス灰分中の SiO_2 ，スラグ中 SiO_2 からの SiO(g) の発生，および溶銑への吸収が出銑〔Si〕を支配する反応であると考えられている。東大試験高炉²⁾の測定結果では，レースウェイ直下に SiO(g) の主要な発生場所があり，〔Si〕への還元は温度に依存し，温度分布に対応した〔Si〕分布が形成されることが報告されている。試験高炉あるいは高炉解体調査に基づく〔Si〕移行の検討³⁾に関して，前者が試験炉特有の大きな熱損失と高コークス比，後者が休風入時の溶銑滞留時間の非定常的変化の影響という点で稼働中の大型高炉とは異なる。著者ら⁴⁾は稼働中高炉のレースウェイ内および炉芯部の測定が可能な「斜行羽口ゾンデ」を開発し，レースウェイ近傍での溶銑成分，溶滓成分の分布について測定を行ってきた。稼働中高炉のSi移行現象を明らかにするため，炉内から採取された試料に基づいてレースウェイ近傍でのスラグ，メタル反応について検討したので報告する。また，羽口への鉱石吹き込みについて，吹き込み鉱石のレースウェイ内での挙動とSi移行に対する影響を小型燃焼炉実験，実炉測定結果に基づいて検討した。

2. 斜行羽口ゾンデの特徴と測定

斜行羽口ゾンデはFig.1に示すように千葉5BF 25番羽口に設置され，隣接する24番羽口前のレースウェイ部および炉芯部の測定ができる。炉内挿入位置2.2mで24番羽口軸と交差し通常はコークスが旋回するレースウェイ領域内を通過して炉芯部までの測定が出来る。Fig.1aは25番羽口の送風を完全に停止した場合であり，Fig.1bでは25番羽口に少量送風して25番羽口前レースウェイ内部に関する測定も同時に

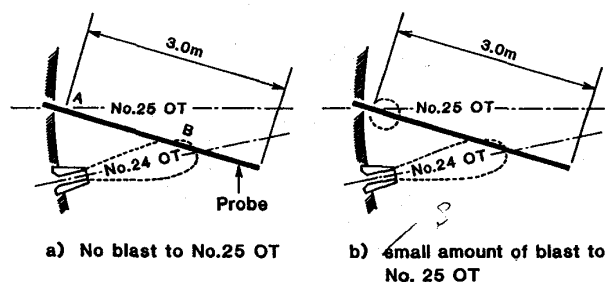


Fig. 1 Location of sideways tuyere probe.

行った場合である。炉内の所定の位置まで水冷式のプロブを挿入後，後退しながら炉内ガス，ダスト，溶融物の採取，およびイメージファイバーを用いた炉内観察を行った。

3. 炉内の溶銑，溶滓成分測定結果 斜行羽口ゾンデで採取される溶融物の分析結果から，炉内の溶銑，溶滓の成分分布を求めることが出来る。Table.1,2に24番羽口前のレースウェイ内，レースウェイから離れた位置(Fig.1a A点)での溶銑，滓成分を出銑時と比較して示す。レースウェイ外の〔Si〕は出銑〔Si〕にほぼ等しいが，レースウェイ内の〔Si〕は1～2%と出銑〔Si〕に比較して著しく高い。Fig.2に同一期間内の測定位置と〔Si〕の関係を示す。レースウェイから離れるに従い〔Si〕が低下しており，東大試験高炉での〔Si〕の分布に類似している。また，スラグ中の FeO は，レースウェイ内では出銑時の値に比べて著しく高いのが特徴である。Fig.3に示すように出銑時の FeO と〔Si〕は大略スラグ，メタル反応 $2\text{FeO} + [\text{Si}] = 2\text{Fe(l)} + \text{SiO}_2(\text{l})$ の平衡関係に近いが，レースウェイ近傍で採取された溶銑中には FeO との平衡から決定される以上の〔Si〕が含まれている。このような高 FeO ，高〔Si〕がレースウェイ近傍の特徴であり，〔Si〕の

移行反応、羽口への鉍石吹き込みによる低〔Si〕化の機構を検討するうえで、スラグ中の(FeO)の生成機構および、溶銑との反応について明らかにしておく必要がある。

Table. 1 Comparison of chemical compositions between tapped pig iron and sampled pig iron by using the probe.

	Sampled					Tapped				
	Si	Mn	P	S	Ti	Si	Mn	P	S	Ti
Raceway	1.66	0.20	0.092	0.041	0.130	0.35	0.28	0.105	0.020	0.071
Outside of Raceway	0.37	0.37	0.093	0.023	0.025	0.38	0.30	0.101	0.026	0.072

Table. 2 Comparison of chemical compositions between tapped slag and sampled slag by using the probe.

	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	B ₂
Raceway	15.1	27.2	10.3	37.9	6.4	1.23	1.55	1.39
	0.32	34.5	13.3	42.1	7.14	1.29	0.73	1.22
Outside of Raceway	0.26	31.2	11.9	46.3	8.8	0.58	0.25	1.48
	0.31	34.6	12.8	42.3	7.29	1.34	0.46	1.22

Sampled
Tapped

4. 炉内反応に対する考察

4. 1. レースウェイ内の高FeO スラグの生成

レースウェイ内に高FeOのスラグが存在することは九島ら⁵⁾の測定と一致しているが(FeO)の由来については明らかになっていない。ここでは、滴下スラグ中FeO濃度、レースウェイ近傍スラグの酸素分圧、レースウェイ近傍のガス成分の変化に基づいてレースウェイ内の高(FeO)スラグの生成について考察する。Table 3に国分⁶⁾が高温荷重軟化試験装置で得た滴下スラグの組成を示す。高温性状が劣ると言われているマルコナベレット(酸性)の場合でも(FeO)は5~6%である。また、Fig.4には千葉1高炉の解体調査で得られた炉中心での滴下スラグの組成を示す。滴下スラグ中のFeOは融着帯近傍で高くレースウェイ上部で最小値を示しているが、最大でも10%以下であり、レースウェイ内で採取される10~数10%に比較すると低い。融着帯から流出したスラグ中の未還元FeOは周囲のコークスにより急激に還元され、滴下開始時の(FeO)濃度は低いと考えられており、レースウェイ内のスラグ中のFeOが滴下スラグ中のFeOに由来するという考え方には無理がある。一方、未還元の鉍石が未熔融のままレースウェイ内に降下し、高FeOスラグを生成する可能性もあるが、この場合には鉍石の生降り量の増加とともに、スラグ中FeOが増大し、スラグのB2は脈石組成に近づくと考えられる。Fig.5に示すようにレースウェイ近傍のスラグ組成はほぼ出銑スラグに等しく、スラグ中のFeOが鉍石の生降り以外に由来することを示している。

レースウェイ内部のスラグ組成を検討するため、Fig.1bに示すように、プローブの通路である25番羽口に送風し、25番羽口前のレースウェイ内の溶融物を採取した。試料の顕微鏡観察により、固相状態での再酸化を受けていないことを確認し、X線回折により定量分析を行った。Table4によると鉄酸化物の大部分がFe₃O₄であり、羽口前で溶融物の酸化が起きていることを示している。採取されたスラグ成分から平衡酸素分圧を算出することにより溶融物の酸化について検討する。

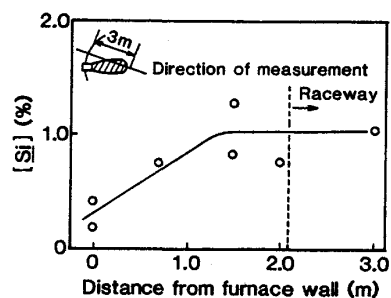


Fig. 2 [Si] distribution around raceway.

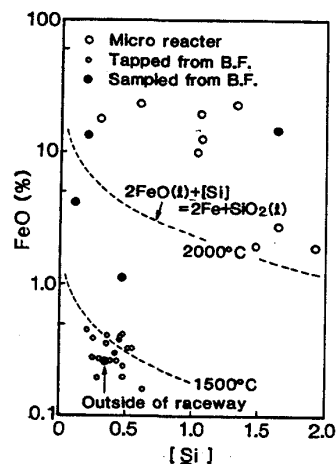


Fig. 3 Relationship between (FeO) and [Si]

(FeO)t濃度が高い場合には、Fe(1) ~ FeO(1) の平衡ではなく、沈ら⁶⁾が報告しているように $\text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}(1)$ 式の反応を用いて平衡酸素分圧を求める必要がある。活量係数 γ_{FeO} , $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ については、Lumsden の正則溶液モデルをスラグに適用した沈ら⁶⁾の結果を用いた。



Fig.6 に25番羽口前レースウエイ内のスラグの P_{O_2} の計算結果を示す。光ファイバーで測定したレースウエイ内の温度(1825 ~ 2050℃) の範囲では、スラグと平衡する P_{O_2} は送風中の P_{O_2} にほぼ等しい。このことは、レースウエイ内の高FeO スラグが送風中の酸素により溶融物が酸化生成したものであることを示しており、レースウエイ近傍での気相中の酸素バランスをガス分析結果から検討したFig. 7の結果とも一致する。

Table 3 Change in FeO content of dripped slag during the reduction test under load.

	time after dripping start			
	0 ~ 8 min	8 ~ 16 min	0 ~ 8 min	8 ~ 16 min
	FeO	CaO/SiO ₂	FeO	CaO/SiO ₂
Pellet A (Nibrasco)	2.14	0.90	4.35	0.87
Pellet B (Marcona)	6.46	0.099	5.98	0.102
Sinter	0.60	1.44	0.25	1.45

Table 4 Compositions of slag analyzed by X-ray diffraction.

	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃	FeO
2-12	36.2	1.2	4.3
2-23	31.2	1.4	6.4
2-29	49.3	1.7	3.4
2-32	48.7	1.3	1.9

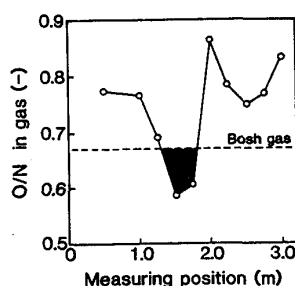


Fig. 7 Oxygen balance in raceway region.

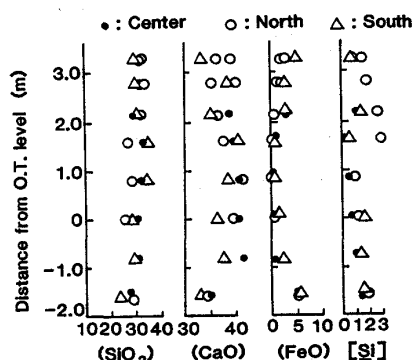


Fig. 4 Change in slag and metal compositions in dripping zone. (Chiba NO1 BF)

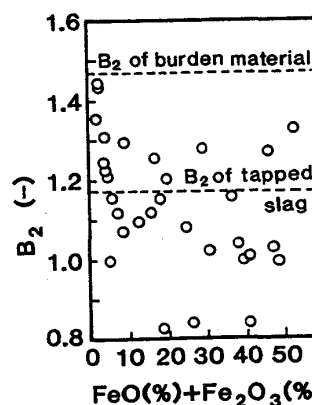


Fig. 5 Change in slag B₂ around the raceway

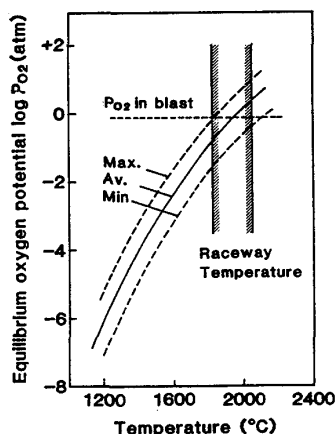


Fig. 6 Oxygen potential of slag calculated with the $\text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}$ equilibrium.

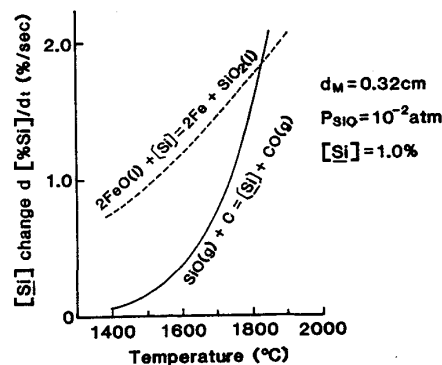


Fig. 8 Comparison of the reaction rate on Si content in metal.

4. 2. レースウエイ近傍でのSi移行 (FeO)による脱[Si]反応については、溶銑中のSi移動律速を仮定して求めた成田ら⁷⁾の反応速度、 $\text{SiO}(\text{g})$ からの[Si]への還元反応については樋谷ら⁸⁾の反応速度を用いることにより各反応の速度を検討できる。Fig.8 に計算の前提としたデータとともに反応速度の温度変化を示す。両反応速度はほぼ同じオーダーにあり、[Si]変化は反応の界面積に依存して変化する。炉内のスラグ、メタルはコークス充填層内に離散的に存在しており、ガス~メタル界面積はスラグ~メタル界面積に比較すると著しく大きく、高FeO スラグが存在しても[Si]吸収側に反応が進む可能性がある事がわかる。スラグ~メタル間の反応のメタル成分への寄

与を検討するため、同時に採取されたスラグ、メタル成分間の関係をFig.9に、また、各成分間の関係をFig.10に模式的に示す。レースウェイ近傍では、スラグ、メタル中の成分はほぼ独立に変化している。レースウェイ近傍の溶銑成分に対するスラグメタル反応の寄与が小さいことが高FeOスラグと高[Si]溶銑がレースウェイ近傍で共存する理由と考えられる。

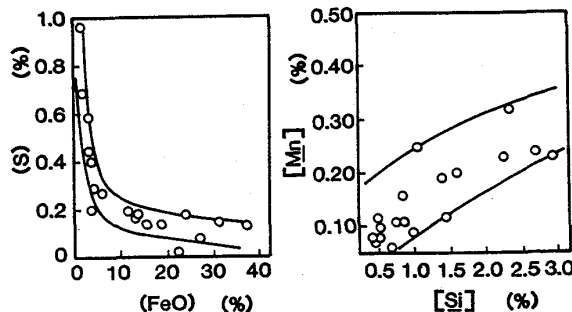


Fig. 9 Relationship between metal compositions and slag compositions.

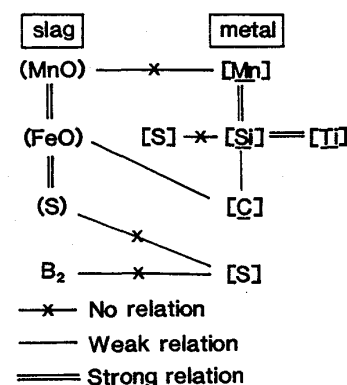


Fig. 10 Schematic diagram on the slag-metal reaction.

5. 羽口への鉍石吹き込みと[Si]の変化 小型燃焼炉⁹⁾の羽口に鉍石吹き込みを行い、炉内の[Si]の分布に対する鉍石吹き込み量の影響を検討した結果をFig.11に示す。鉍石吹き込みにより[Si]上昇の傾きが減少し、150 g/Nm³では[Si]の上昇がほとんど認められない。Fig.12には羽口上、羽口～るつぼ上、るつぼ内での[Si]の変化を示す。

[Si]の変化は主としてSiO(g)の吸収量の減少に基づいており、吹き込み酸化鉄による直接の脱珪は小さいことがわかる。一方、理論燃焼温度1900～2100℃で[Si]増加量が急激に減少している。このことは、小型燃焼炉での鉍石吹き込みによる[Si]低下が温度低下によるSiO(g)の発生量の低下が主要因であることを示している。

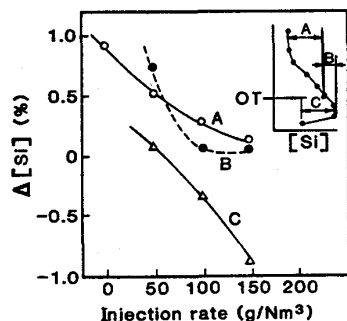


Fig. 12 [Si] changes in a small combustion furnace with iron ore injection.

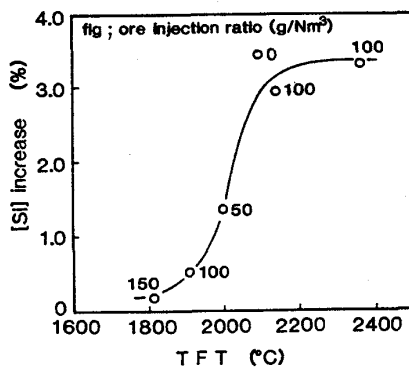


Fig. 13 Effect of T F T on [Si] change.

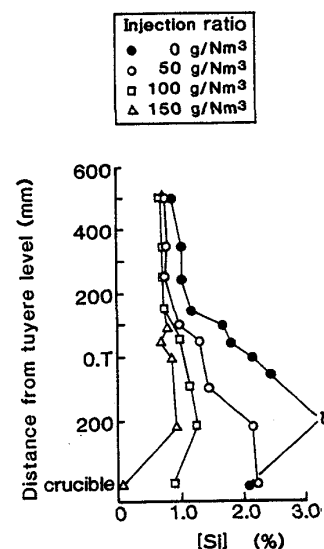


Fig. 11 Change of metal composition with ore injection

6. まとめ 稼働中高炉内のSi移行現象を解明するため、斜行羽口ゾンデによる炉内測定を行い、以下の知見を得た。(1)羽口前に存在するスラグ中のFeOは主として溶融物の送風空気による酸化に由来する。(2)レースウェイ近傍の溶銑成分に対するスラグ～メタル反応の寄与は小さい(3)小型燃焼炉での鉍石吹き込みによる[Si]の低下は、SiO(g)発生量の低下が主要因である。

参考文献

- 1) 徳田, 樋谷, 大谷: 鉄と鋼 58(1972), 219
- 2) 東大試験溶銑炉第29次操業報告書 1981
- 3) 佐藤, 杉山, 下村: 鉄と鋼 69(1983), S87
- 4) 武田, 田口ら: 鉄と鋼 72(1986), S70
- 5) 九島, 柴田ら: 鉄と鋼 72(1986), S69
- 6) 沈, 萬谷: 鉄と鋼 67(1981), 1745
- 7) 成田, 牧野ら: 鉄と鋼 69(1983), 1722
- 8) 樋谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼 58(1972), 1927
- 9) 小西, 武田ら: 鉄と鋼 71(1985), S882