

© 1987 ISIJ

高炉内条件におけるコークス灰分中 SiO_2 の 転化反応

論文

山縣 千里*・梶原 義雅*・須山 真一*

Transformation Reaction of SiO_2 in Coke Ash under Operating Conditions in Blast Furnace

Chisato YAMAGATA, Yoshimasa KAJIWARA and Shinichi SUYAMA

Synopsis :

In order to clarify the mechanism of the transformation reaction of SiO_2 in coke ash under operating conditions in blast furnace, fundamental experiments were performed with single coke particle as sample under gas flowing condition by the use of a pressurized high frequency furnace. Based on the experimental results, an unsteady state mathematical simulation model with consideration of the radial distribution was developed and applied to the quantitative evaluation of the transformation reaction of SiO_2 in coke ash.

The following knowledge was obtained.

- 1) Reaction rate constants for both SiO gas generation reaction (k_1) and SiC formation reaction (k_2) were obtained in the temperature range of 1350–1650°C.
- 2) The influences of total pressure, CO gas partial pressure and coke size on the transformation reaction can be quantitatively evaluated by the use of the simulation model.
- 3) In the actual operation, both the decrease of coke temperature, in other words, flame temperature, and the increase of coke size in the lower part of blast furnace are effective for the restraint of SiO gas generation reaction.
- 4) The behavior of SiO_2 in coke ash in the lower part of blast furnace was estimated.

Key words : ironmaking; blast furnace; coke; simulation; coke ash; SiO gas; rate constant.

1. 緒 言

高炉内における溶銑中への Si 移行過程は、コークスおよびスラグからの SiO(g) 発生過程、 SiO(g) を媒介とする溶銑中への Si 移行過程、および、スラグ中 FeO または MnO による溶銑中 Si の脱珪過程よりも¹⁾。

高炉内での溶銑中 Si の挙動を定量的に評価し、溶銑中 Si 濃度の制御性向上に結びつけるためには、上記 3 過程の反応機構を考慮した速度論モデルによる定量的な研究が不可欠である。しかしながら、コークス灰分中 SiO_2 の転化反応に関する研究については、いまだ十分に定量的な検討がなされてはいない。

従来、熱力学的見地からの検討²⁾ や高炉解体調査時および実高炉休風時に採取したコークス試料の分析結果^{3)~5)}に基づいて、コークス灰分中 SiO_2 の SiO(g) への転化反応が溶銑中への Si 移行に影響を及ぼす可能性については既に指摘されている。しかし、転化反応に関する基礎的な研究⁶⁾⁷⁾ は、報告例が少なく、かつ定性

的な研究に止まっている。また、実験条件としても常圧不活性ガス雰囲気または減圧雰囲気でのコークス加熱実験であり、実際の高炉内条件を対象とした全圧、CO 分圧およびコークス粒径等の影響を研究した報告はない。

本報告では、高炉内条件におけるコークス灰分中 SiO_2 の転化反応機構を解明し定量的評価を行うため、ガス流通系において單一球試料を用いた基礎実験を実施し、反応温度、全圧、CO 分圧およびコークス粒径等の諸因子がコークス灰分中 SiO_2 の転化反応に及ぼす影響について検討した。さらに基礎実験結果を基に、コークス粒内半径方向分布を考慮した非定常のコークス灰分中 SiO_2 の転化反応の数式モデルを構築して、コークス灰分中 SiO_2 の転化反応を定量的に解析するとともに、数式モデルを用いて実操業におけるコークス灰分中 SiO_2 の SiO(g) への転化反応抑制対策の効果についても定量的に検討した。

2. 実験方法

実際の高炉内条件におけるコークス灰分中 SiO_2 の転

昭和 59 年 10 月・60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 5 月 19 日受付 (Received May 19, 1986)

*住友金属工業(株)総合技術研究所鉄鋼研究センタ (Iron & Steel Research Center, Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

化反応を定量化する目的で、Fig. 1に示す加圧型高周波炉を用いて、ガス流通系での単一球粒子によるコークス灰分中 SiO_2 の転化反応実験を実施した。

試料コークスは、実炉配合炭を試験コークス炉（上面加熱炉）⁸⁾で乾留した後、グラインダーで30~50 mm ϕ に成型し、1200°C 真空中で予備処理して水分、揮発分(VM)を除外したものを用いた。予備処理したコークスの化学組成をTable 1に示す。

高周波炉中に、試料コークスをカーボンファイバーで吊り、所定比率のAr-CO混合ガス雰囲気中で加熱して所定反応温度に維持し、高圧熱天秤を用いて試料の重量変化を連続測定した。反応後コークスの各種反応量算出時の精度向上をはかるため、昇温および降温過程でのコークス灰分中 SiO_2 の転化反応の進行を極力抑制することとし、予備処理温度以上での昇温および降温速度は200°C/minとした。

所定時間反応させた後、灰分量・VM量については工業分析法(JIS M8812)、反応後コークス灰分の組成については、 SiO_2 、 Al_2O_3 は高周波誘導プラズマ分光法、 SiC は燃焼法(電量測定法)(JIS R6124)を用いて分析した。

Table 2に示すように、実験条件は、温度・全圧・CO分圧・コークス粒径およびガス流量を変更した。

3. 実験結果

熱天秤によるコークス試料の重量変化の連続測定例を

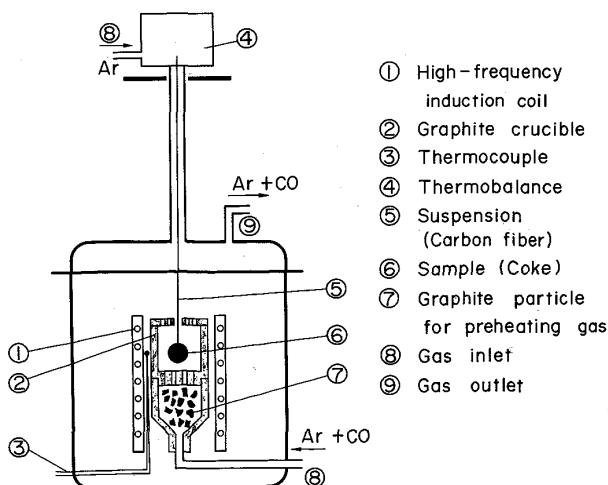


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Composition of coke sample (wt%).

Proximate analysis			Chemical composition of ash			
Ash	VM	S	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
11.42	0.50	0.50	53.5	28.3	0.46	1.03

Fig. 2に示す。反応温度の上昇に伴い重量減少量は増大し、特に、1550°C以上の温度域での重量減少量が大きい。

次に20min反応温度に保持した場合のコークス灰分量および灰分組成の変化をFig. 3に示す。1200°C真空中での予備処理段階では、コークス灰分中のSiの存在形態はすべて酸化物であったが、温度の上昇に伴い $\text{SiC}(\text{s})$ が生成し、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ は減少している。

Table 2. Experimental conditions.

Items	Range
Temperature (°C)	1350~1750
Total pressure (kgf/cm ² G)	0.5~5.0
Mole fraction of CO (-)	0~0.4
Coke diameter (mm)	30~50
Gas flow rate (NL/min)	2.5~20.0

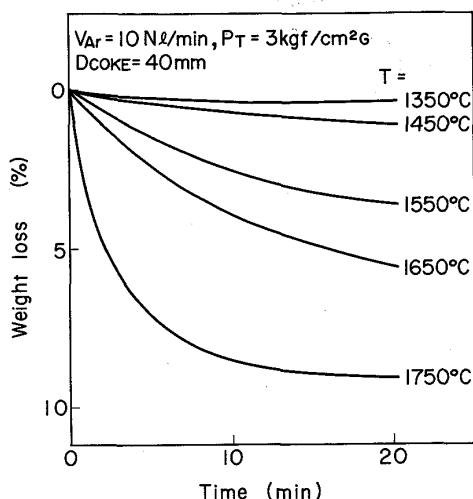


Fig. 2. Influence of temperature on gasification of coke.

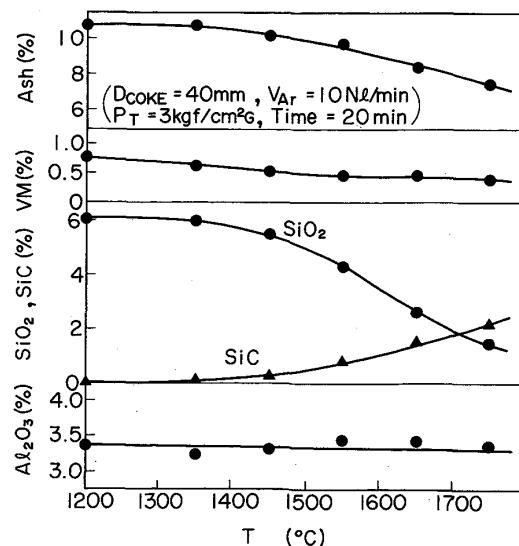


Fig. 3. Temperature dependence of ash, VM and various components change in coke.

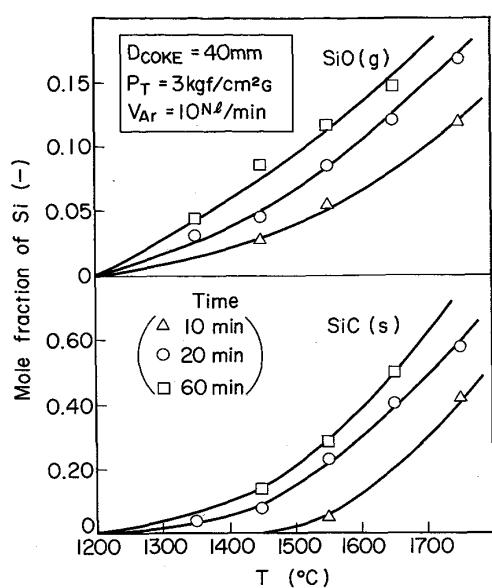


Fig. 4. Influence of temperature on the transformation of SiO_2 in coke.

以上の分析結果に基づき、Si の形態として灰分中に残存する $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{SiC}(\text{s})$ および灰分ガス化により離脱する $\text{SiO}(\text{g})$ を考慮すると、物質収支計算により Si の存在形態の比率が求められる。(Fig. 4) 反応温度の上昇に伴い、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応率、 $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応率はともに増大している。

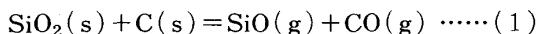
以上、代表的な実験結果例を示したが、その他の実験結果については、後述する数式モデルによる解析結果とともに比較して示す。

4. コークス灰分中 SiO_2 の転化反応の数式モデル

4.1 灰分中 SiO_2 の転化反応モデルの概略

灰分中 SiO_2 の転化反応としては、(1) 式の灰分中 SiO_2 からの $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応、(2) 式の灰分中 SiO_2 からの $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応、および(3) 式の $\text{SiO}(\text{g})$ を介した $\text{SiC}(\text{s})$ の気相成長反応を考えられる。

(1) $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応

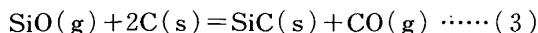


(2) $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応

(a) SiO_2 由来



(b) $\text{SiO}(\text{g})$ 経由



走査型電顕 (SEM-EPMA) を用いた観察の結果、GILL ら⁵⁾ と同様に(3)式の反応に基づいてコークス粒内の気孔壁に成長した SiC ウィスカーやも観察された

が(Photo. 1), (2)式の反応に基づいてコークス生地の灰分中 SiO_2 が SiC に変化しているのが確認された。(Photo. 2) 現状、 SiC 生成反応に関して両者を区別して定量的に測定することは困難であるが、本実験結果では電顕視野内で後者の方がその大半を占めたことを確認している。そこで、本モデルでは、反応として、(1)式の $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応および(2)式の $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応を考慮して、コークス粒内で両反応が並発していると仮定した。

コークス灰分ガス化反応においては、コークス生地中に灰分が数 $10\mu\text{m}$ 以下の粒度でほぼ均一に分布しており、コークス粒子内の各位置で反応が進行すると考えられるため、素過程としては、①ガス境膜内拡散過程、②粒内反応過程、および、③粒内気孔中ガス拡散過程を考慮した。

4.2 基礎式

4.2.1 気相側の物質収支

コークス粒内の $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ および $\text{Ar}(\text{g})$ の

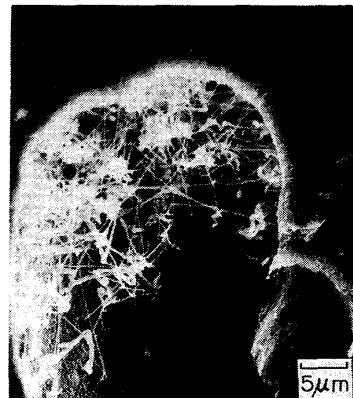
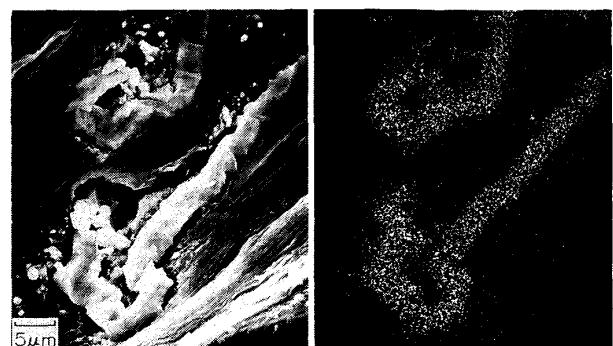


Photo. 1. SEM micrograph of SiC whisker formed on inner surface of coke pore (1750°C).



a) SEM (Molten ash)
b) Si-K α
Photo. 2. SEM-EPMA micrograph of reacted coke (1750°C).

物質収支に関して、擬定常状態を仮定すると(4)式が得られる。物質流束 N_j は(5)式で与えられる。ここで、 $j=1, 2, 3$ の場合に気相はそれぞれ SiO(g) , CO(g) , Ar(g) であり、各ガスの生成速度 R_{Aj} は、(6)~(8) 式で表される。

$$\frac{1}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} (r^2 \cdot N_j) \right\} - R_{Aj} = 0 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$N_j = -De_{jm} \cdot \frac{dC_j}{dr} + x_j \cdot \sum_{i=1}^3 N_i \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$R_{A1} = R_1 \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$R_{A2} = R_1 + 2R_2 \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$R_{A3} = 0 \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで、多成分系ガス中における2成分系の拡散係数の関係式として(9)式の STEFAN-MAXWELL⁹⁾の関係式を用い、以下の二つの仮定、(a) Ar(g) の物質流束は0((10)式) (b) Ar(g) 中に SiO(g) , CO(g) が希薄に存在((11)式)を考慮すると、(5)式の物質流束は(12)式のように簡略化される。

$$\frac{dC_j}{dr} = \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{1}{De_{ji}} (x_j \cdot N_i - x_i \cdot N_j) \right\} \quad \dots \dots \dots (9)$$

$$N_3 = 0 \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$De_{jm} = De_{j3} \quad \dots \dots \dots (11)$$

$$N_j = -\frac{De_{j3}}{x_3} \cdot \frac{dC_j}{dr} (j=1, 2) \quad \dots \dots \dots (12)$$

境界条件として、粒子表面 ($r=r_0$) でガス境膜の存在、粒子中心 ($r=0$) で流束0を仮定すると、(13), (14)式を得る。

(境界条件)

$$r = r_0 : \frac{De_{j3}}{x_3} \cdot \frac{dC_j}{dr} = k_r \cdot (C_j^s - C_j^g) \quad \dots \dots \dots (13)$$

$$r = 0 : \frac{De_{j3}}{x_3} \cdot \frac{dC_j}{dr} = 0 \quad \dots \dots \dots (14)$$

ここで、有効拡散係数 (De_{ji}) については、Fig. 5 に示すように、冶金コークスの CO_2 ガス化反応に関して、TURKDOGAN ら¹⁰⁾ が反応後コークスについて実測した値、および、小林ら¹¹⁾ が速度解析によるパラメーター決定により求めた値について整理して得た(15)式を用いた。相互拡散係数については藤田による(16)式¹²⁾を、また、ガス境膜内の物質移動係数については RANZ¹³⁾による(17)式を用いた。

$$\frac{De_{ji}}{D_{ji}} = (\epsilon - 0.3)^2 \quad \dots \dots \dots (15)$$

$$D_{ji} = \frac{0.00067 \cdot T^{1.83}}{P \cdot (f_j + f_i)^3} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_i}} \quad \dots \dots \dots (16)$$

$$k_r = (2.0 + 0.6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}) \cdot \frac{D_{ji}}{r_0} \quad \dots \dots \dots (17)$$

なお、気孔率 ϵ については、反応開始前の値 (ϵ_0) に対して、灰分ガス化反応によるコークス生地の炭素の消

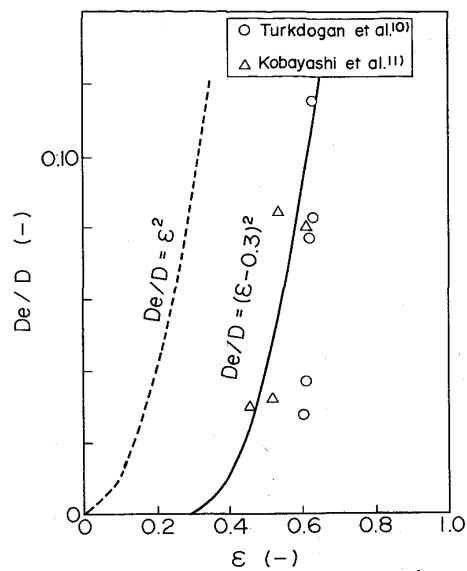


Fig. 5. Influence of the porosity of coke (ϵ) on the diffusivity (De/D).

費に由来する変化を(18)式の物質収支式により考慮した。

$$\epsilon = \epsilon_0 + (1 - \epsilon_0) \cdot (1 - \frac{C_c}{C_{c_0}}) \quad \dots \dots \dots (18)$$

4・2・2 固相側の物質収支

コークス粒子内各半径位置において、 C , SiO_2 , SiC の物質収支は、それぞれ(19)~(21)式で与えられる。ここで、 R_1 および R_2 は、それぞれ SiO(g) 発生反応および SiC(s) 生成反応の反応速度であり、(22), (23)式で与えられる。なお、 m_1 および m_2 は、それぞれ(1)式および(2)式におけるモル基準の平衡定数であり、熱力学データとして JANAF Thermochemical Tables¹⁴⁾ の値を採用した。

$$-\frac{\partial C_c}{\partial t} = R_1 + 3R_2 \quad \dots \dots \dots (19)$$

$$-\frac{\partial C_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = R_1 + R_2 \quad \dots \dots \dots (20)$$

$$\frac{\partial C_{\text{SiC}}}{\partial t} = R_2 \quad \dots \dots \dots (21)$$

$$R_1 = k_1 \cdot (C_{\text{SiO}_2} - C_{\text{SiO}} \cdot C_{\text{CO}} / m_1) \quad \dots \dots \dots (22)$$

$$R_2 = k_2 \cdot (C_{\text{SiO}_2} - C_{\text{SiC}} \cdot C_{\text{CO}}^2 / m_2) \quad \dots \dots \dots (23)$$

本モデルは、以上の(4), (6)~(8), (10), (12)~(23)式の基礎式を連立させ、差分法を用いてコークス粒子内半径方向の灰分ガス化反応の経時変化を計算する非定常モデルである。

5. 考察

5・1 灰分中 SiO_2 の転化反応モデルの妥当性

5・1・1 反応速度定数の温度依存性

全圧 $3\text{kg f/cm}^2\text{G}$ の条件下各温度において、20 min 反

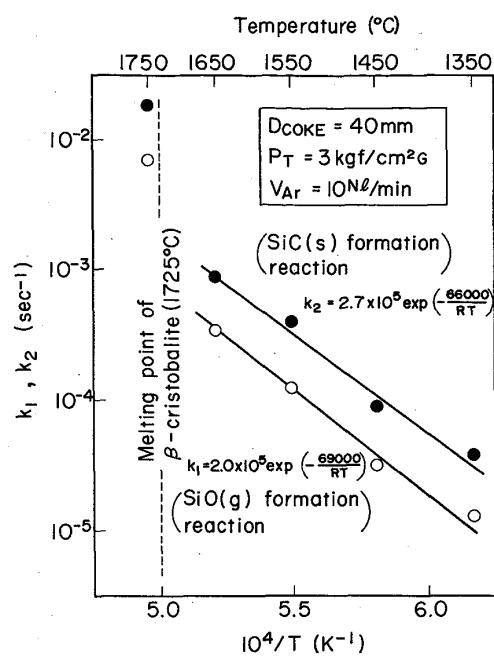


Fig. 6. Temperature dependence of rate constants k_1 and k_2 .

応後のコークス重量減少量および反応後試料の化学組成分析値にモデル計算値が一致するように、(22), (23)式中の速度定数 k_1, k_2 を決定した。得られた SiO(g) 発生反応の速度定数 k_1 、および、 SiC(s) 生成反応の速度定数 k_2 の温度依存性を Fig. 6 に示す。1350~1650°C の温度域で良い直線関係にあり、速度定数として、(24), (25) 式が得られた。

$$k_1 = 2.0 \times 10^5 \cdot \exp(-69000/RT) \quad \dots \dots \dots (24)$$

$$k_2 = 2.7 \times 10^5 \cdot \exp(-66000/RT) \quad \dots \dots \dots (25)$$

温度 1750°C で得られた速度定数の値が大きいが、その理由は、先の Photo. 2 に示すように灰分の溶融進展により灰分が気孔中を浸透し、灰分と固定炭素との接触面積が増大したことによるものと考えられる。

コークス重量減少率のモデル計算値と、熱天秤による実測値の経時変化を比較して Fig. 7 に示す。両者は良く一致しており、本モデルの妥当性が検証された。

5・1・2 コークス粒内の SiO(g) 分圧分布

反応時間 20 min におけるコークス粒内径方向の SiO(g) 分圧分布の例を Fig. 8 に示す。図中には、(1) 式の SiO(g) 発生反応および (2) 式の SiC(s) 生成反応を考慮したモデル計算値 (P_{SiO}) と、(3) 式による平衡 SiO(g) 分圧 ($P_{\text{SiO}**}$) を比較して示す。CO 分圧が高い場合 ($x_{\text{CO}} = 0.20$) には、コークス粒内で $P_{\text{SiO}} < P_{\text{SiO}**}$ となつており、(3) 式による SiC(s) 生成反応が起こる可能性はなく、本モデルの妥当性が確認された。しかし、CO 分圧が低い場合 ($x_{\text{CO}} = 0.05$) には、コー

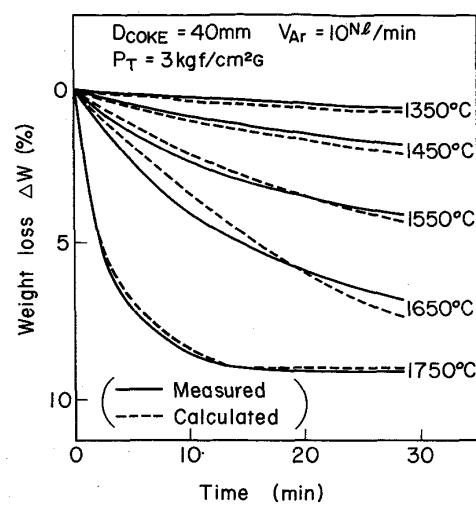


Fig. 7. Comparison between calculated value and measured value of weight change during experiment.

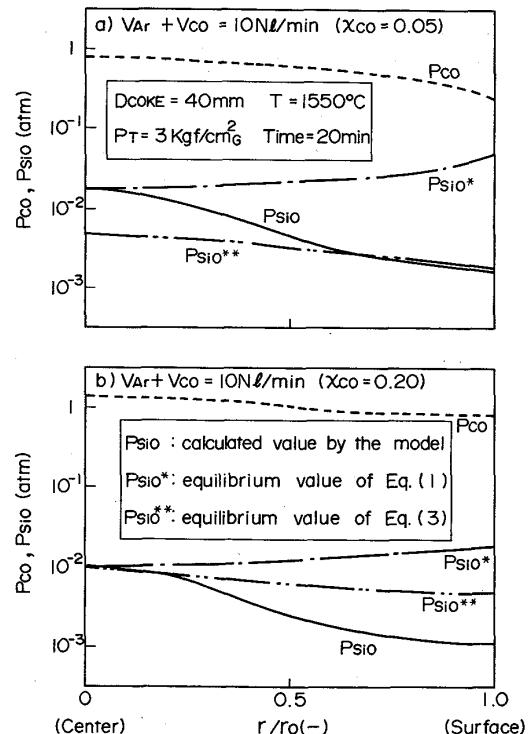
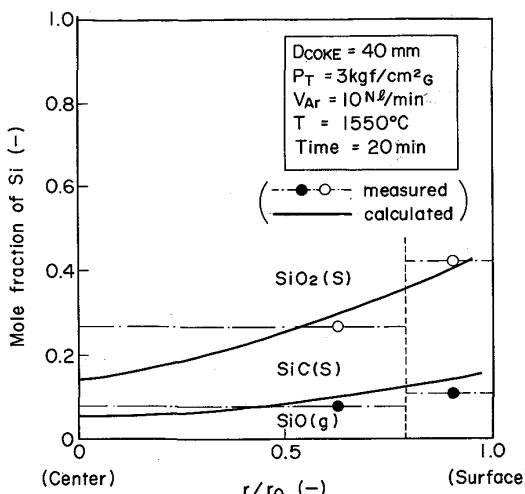


Fig. 8. Radial distribution of SiO gas partial pressure (P_{SiO}).

クス粒内で $P_{\text{SiO}} > P_{\text{SiO}**}$ となる領域が存在し、(3) 式による SiC(s) 生成反応が起こる可能性があり、今後の検討課題と考えられる。

5・1・3 コークス粒内の反応率分布

反応時間 20 min におけるコークス粒子内半径方向の反応率分布の例を Fig. 9 に示す。コークス粒子内半径方向の反応率分布を実測することを目的として、反応後試料をグラインダーを用いて削り、体積ではほぼ 2 等分の

Fig. 9. Radial distribution of SiO_2 transformation.

表面側と中心側の2試料を得て、灰分量および灰分組成分析に供した。コークス粒子中心部では、コークス粒内気孔中のガス拡散抵抗の影響で、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応率及び $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応率はともに低い。モデル計算値と実測値とは良い対応がみられ、コークス粒子内半径方向の分布を考慮した本モデルにより、灰分中 SiO_2 の転化反応を定量的に評価可能なことが判明した。

各温度におけるコークス粒子内半径方向の気孔率分布の計算例をFig. 10に示す。反応温度が高い方が $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応率および $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応率はともに高く、灰分とともにコークス生地の炭素も消費されるため気孔率は上昇する。また、同一温度でも、反応率の高い粒子表面の方が気孔率は高い。

5・2 コークス灰分中 SiO_2 の転化反応に及ぼす諸要因の影響

5・2・1 全圧の影響

Fig. 11に示すように、全圧の上昇により $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応および $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応はともに抑制されており、特に全圧が低い条件での影響が大きい。モデル計算値と実測値とは良く一致している。(1), (2)式はともにガス発生反応で、全圧の上昇によって粒内反応抵抗を上昇させるため、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応及び $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応が抑制されるものと考えられる。

5・2・2 CO 分圧の影響

Fig. 12に示すように、CO分圧の上昇により $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応および $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応はともに抑制されており、モデル計算値と実測値とは良く一致している。CO分圧の上昇は、ガス境膜中およびコークス粒内気孔中のガス拡散の駆動力を低下させるとともに、粒内反応の駆動力を低下させるため、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応および

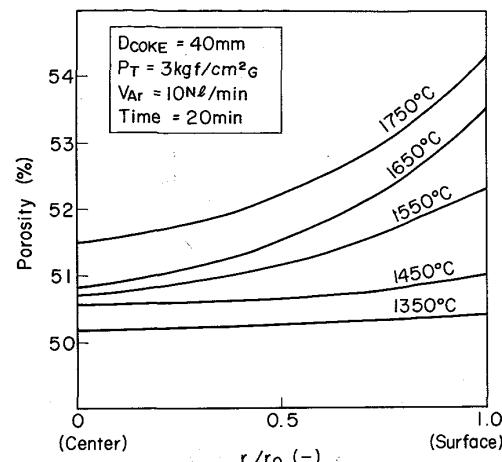
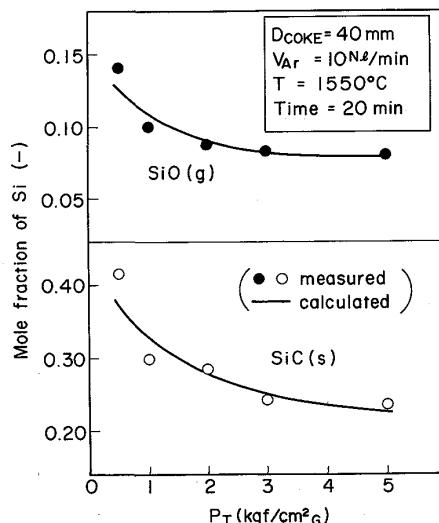


Fig. 10. Radial distribution of calculated porosity.

Fig. 11. Influence of total pressure (P_T) on transformation of coke ash.

$\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応を抑制すると考えられる。

5・2・3 コークス粒径の影響

コークス粒径の上昇とともに、灰分中 SiO_2 の転化反応の進行は、Fig. 13に示すように停滞傾向を示しており、モデル計算値と実測値とは良く一致している。コークス粒径の増大によって、ガス境膜内拡散抵抗および粒内ガス拡散抵抗が上昇し、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応および $\text{SiC}(\text{s})$ 生成反応が抑制されるものと考えられる。

5・2・4 灰分中 SiO_2 の転化反応に及ぼす各種操作量の影響

本モデルを用いて、灰分中 SiO_2 の転化反応に及ぼす各種操作量の影響を定量的に検討した結果をTable 3に示す。表中の数字は、各条件を変更した場合における反応時間20 minでの反応量の比を表す。例えば反応温

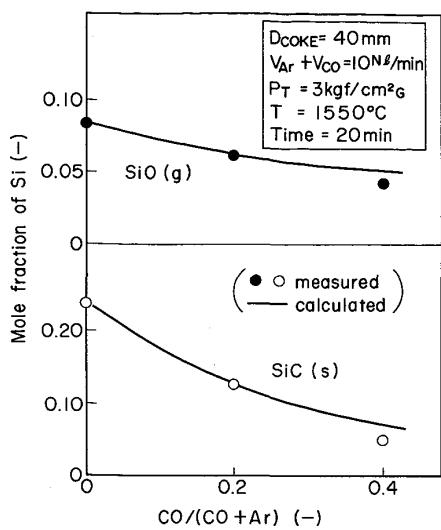


Fig. 12. Influence of partial pressure of CO (P_{CO}) on transformation of coke ash.

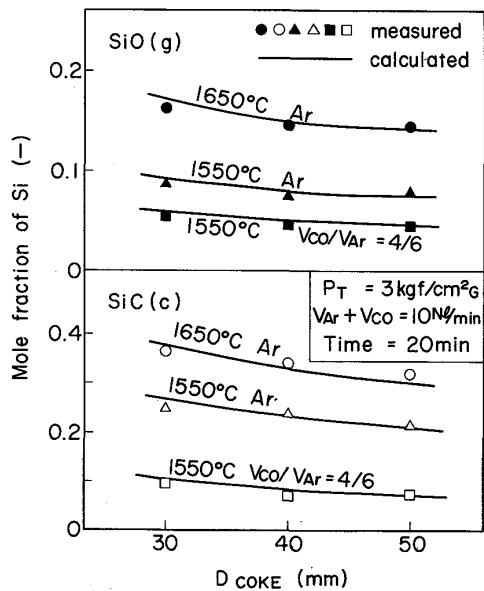


Fig. 13. Influence of coke size on transformation of coke ash.

度の場合、1650°Cでの反応率の1750°Cでの反応率に対する比を表し、数値が小さい方が反応の抑制効果が大きいことを表す。実操業で可能な操作量の変更幅を考慮すると、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生反応の抑制には、Table 3 に示したように全圧上昇、CO 分圧上昇の効果もあるが、特に、コークス温度の低下すなわち羽口前温度の低下および炉下部コークス粒径の増大が有効であることがわかる。

5・3 高炉下部におけるコークス灰分中 SiO_2 の挙動

基礎実験の知見も含めて、軟化融着带以下におけるコークス灰分中 SiO_2 の挙動を、低酸素分圧領域（滴下

Table 3. Effect of actions on $\text{SiO}(\text{g})$ and $\text{SiC}(\text{s})$ formation reactions.

Actions	Reactions	$\text{SiO}(\text{g})$ generation	$\text{SiC}(\text{s})$ formation
Temperature (1750 → 1650°C)		0.727	0.659
Total pressure (3.0 → 4.0 kgf/cm ² G)		0.935	0.940
Mole fraction of CO (0.35 → 0.40)		0.917	0.843
Coke diameter (30 → 40 mm)		0.815	0.832

Reaction time : 20 min

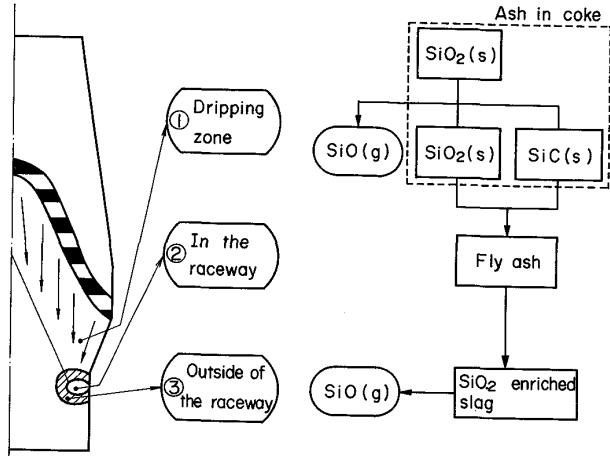


Fig. 14. Schematic diagram of behavior of SiO_2 in coke ash in the lower part of blast furnace.

帶、レースウェイ外殻）および高酸素分圧領域（レースウェイ内）に分けて考察した結果を Fig. 14 に模式的に示す。滴下帯でコークス灰分中の SiO_2 は、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生および $\text{SiC}(\text{s})$ 生成を伴いながら降下する。レースウェイ内に流入したコークス灰分中の残留 SiO_2 、 SiC および Al_2O_3 は、高温高酸素分圧雰囲気中でコークスの燃焼に伴いフライアッシュ化し SiO_2 、 Al_2O_3 となる。なお、コークス灰分中に残留した SiO_2 、 SiC の一部は、コークス粒内では酸素分圧が低いため $\text{SiO}(\text{g})$ 発生を伴うが、レースウェイ内は高酸素分圧領域であるため、コークス粒外で SiO_2 に再凝縮しいわゆるシリカフラワーになると考えられる。このシリカフラワーは、羽口からの衝風によってレースウェイ外殻部のコークスゾーンに運ばれ、鉱石由来のスラグに吸収されて高 SiO_2 - Al_2O_3 スラグを形成し、 $\text{SiO}(\text{g})$ を発生しながら滴下する。

以上のように、コークス灰分中の SiO_2 は、①滴下帯、②レースウェイ内および③レースウェイ外殻部の三つの領域において、その存在形態を変化させながら、 $\text{SiO}(\text{g})$ 発生を介して溶銑中 Si 濃度に影響を及ぼすものと考えられる。

本報告では、コークス灰分中 SiO_2 の転化反応につい

て定量化を実施したが、高炉内における Si の挙動解明をはかるためには、 SiO(g) 発生反応に関しては、レースウェイ内での反応およびレースウェイ外殻での反応の定量化が今後の課題と考えられる。

6. 結 言

高炉内条件を想定して、コークス灰分中 SiO_2 の転化反応に関する基礎実験を実施し、その結果に基づいて作成したコークス粒子内半径方向の分布を考慮した非定常の数式モデルを用いてコークス灰分中 SiO_2 の転化反応の定量的検討を行い、以下の知見を得た。

1) SiO(g) 発生反応の反応速度定数 k_1 および SiC(s) 生成反応の反応速度定数 k_2 として、1350～1650°C の温度域で次式が得られた。

$$k_1 = 2.0 \times 10^5 \cdot \exp(-69000/RT)$$

$$k_2 = 2.7 \times 10^5 \cdot \exp(-66000/RT)$$

温度 1750°C で得られた速度定数の値が大きい理由は、灰分の溶融進展により灰分が気孔中を浸透し、灰分と固定炭素との接触面積が増大したためである。

2) 全圧、CO 分圧およびコークス粒径の SiO(g) 発生反応および SiC(s) 生成反応におよぼす影響を、数式モデルを用いて定量的に評価した。

3) 実操業で可能な操作量の変更幅を考慮すると、 SiO(g) 発生反応の抑制には全圧上昇、CO 分圧上昇の効果もあるが、特に、コークス温度すなわち羽口前温度の低下および炉下部コークス粒径の上昇が有効である。

4) 軟化融着帯以下において、コークス灰分中の SiO_2 は、①滴下帯、②レースウェイ内および③レースウェイ外殻部の三つの領域において、その存在形態を変化させながら、 SiO(g) 発生を介して溶銑中 Si 濃度に影響を及ぼす。

最後に、本研究を遂行するにあたり、終始御指導を賜りました前住友金属工業(株)中央技術研究所長西岡邦夫博士、住友金属工業(株)総合技術研究所鉄鋼研究センタ長行俊照夫博士、および有益なる御助言をいただきました東京大学名誉教授館充博士、住友金属工業(株)総合技術研究所鉄鋼研究センタ銑鋼研究部長羽田野道春博士に謝意を表します。

記 号

C_C : C(s) の濃度 (mol/cm^3)

C_{C_0} : C(s) の初期濃度 (mol/cm^3)

C_j : 気相中の j 成分の濃度 (mol/cm^3)

C_{SiC} : SiC(s) の濃度 (mol/cm^3)

C_{SiO_2} : $\text{SiO}_2(s)$ の濃度 (mol/cm^3)

D_{ejm} : $j-i$ 2成分系での有効拡散係数 (cm^2/s)

D_{ji} : 相互拡散係数 (cm^2/s)

$$f_j = (T_C/P_C)^{1/3}$$

k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)

k_1 : SiO(g) 発生反応 ((1)式) の反応速度定数 (s^{-1})

k_2 : SiC(s) 生成反応 ((2)式) の反応速度定数 (s^{-1})

M_j : 成分 j の分子量 (-)

m_1 : SiO(g) 発生反応のモル基準の平衡定数 (-)

m_2 : SiC(s) 生成反応のモル基準の平衡定数 (-)

N_j : 気体 j の物質流束 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

P : 圧力 (atm)

P_c : 臨界圧力 (atm)

R : 気体定数 (1.987) (cal/deg·mol)

R_{Aj} : 気体 j の生成速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)

Re : レイノルズ数 (-)

R_1 : SiO(g) 発生反応の反応速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)

R_2 : SiC(s) 生成反応の反応速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)

r : コークス粒子内半径方向位置 (cm)

r_0 : コークス粒径 (cm)

Sc : シュミット数 (-)

T : 温度 (K)

T_c : 臨界温度 (K)

t : 時刻 (s)

x_j : j 成分のモル分率 (-)

ϵ : コークス粒子の気孔率 (-)

ϵ_0 : コークス粒子の初期気孔率 (-)

添字

j : ガス成分を表す (1: SiO 2: CO 3: Ar)

B, S : バルク中の値および粒子表面の値

文 献

- 1) 徳田昌則、植谷暢男、大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 219
- 2) E. T. TURKDOGAN, G. J. W. KOR and R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, **7** (1980), p. 268
- 3) J. CORDIER: Steelmaking, Chipman Conference (1965), p. 219 [MIT Press]
- 4) 山口一良、斧 勝也、重見彰利、吉沢謙一: 鉄と鋼, **60** (1974), S5
- 5) W. W. GILL and J. V. DUBRAWSKI: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p. 181
- 6) 金子恭二郎、前田正史、佐野信雄、大塚 一、松下幸雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 495
- 7) 佐藤裕二、杉山 喬、中村正和、原 行明: 鉄と鋼, **67** (1981), S76
- 8) 吉田周平、三浦 潔、西岡邦彦: 鉄と鋼, **71** (1985), S7
- 9) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 570 [John Wiley & Sons]
- 10) E. T. TURKDOGAN and R. G. OLSSON: Carbon, **8** (1970), p. 545
- 11) 小林三郎、大森康男: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 187
- 12) 藤田重文: 化学工学, **28** (1964), p. 251
- 13) W. E. RANZ: Chem. Eng. Progr., **48** (1952), p. 247
- 14) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables, Second Edition (1971) [National Bureau of Standards]