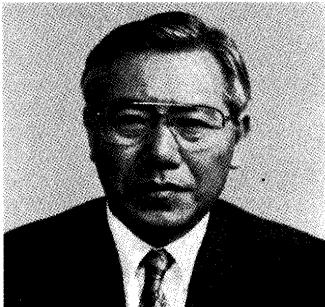


Rist 操業線図 (I)

小野 陽一*

Yoichi ONO

Rist Operating Diagram (I)



九州大学工学部教授
小野 陽一

1933年12月29日生
1957年3月 九州大学工学部冶金学科卒業
1962年3月 九州大学大学院工学研究科冶金学専攻
博士課程単位修得
1965年10月 工学博士の学位授与
1962年4月 九州大学工学部講師に採用
1966年2月 同上助教授に昇格
1977年4月 同上教授に昇格
現在に至る

目 次

Rist操業線図(I)

1. はじめに
2. 操業線図の構成
3. 酸化鉄の還元平衡を考慮に入れた操業線図
4. 热収支を考慮に入れた操業線図
- Rist操業線図(II)「鉄と鋼」Vol.79 No.10に掲載
5. 湿送風と羽口吹き込みを伴う高炉の操業線図
6. 操業線図による高炉の操業解析
 - 6・1 送風温度の影響
 - 6・2 鉱石予備還元の影響
 - 6・3 天然ガス吹き込みの影響
7. おわりに

文献

1 はじめに

高炉のプロセス解析の目的は高炉の操業要因の変更あるいは変動に対する炉の操業指標の変化を予測し、それに基づいて適切な措置をとり、炉の安定操業を確保しながら、操業成績の向上をはかることがある。

高炉の安定操業を確保するには、炉内各部で熱的なバランスがとれていること、すなわち熱収支の条件を満足する

ことが必要であり、プロセス解析の理論も熱収支の方式によって分類することができる。すなわち、炉を全体としてとらえる総括収支モデル、炉をいくつかの部分に分けて各部分で収支をとる部分収支モデル、さらに炉を微少部分に分けて収支をとる微分収支モデルに分けることができる。前2者は熱力学的モデル、後者の微分収支モデルは速度論的モデルと呼ばれている。

ここでは、Ristらによって展開されたリスト・モデル(部分収支モデル)に基づく操業線図¹⁾²⁾⁶⁾について、その原理と若干の応用について述べる。熱力学的モデルであることによる制約はあるものの、これによって高炉の各種の操業要因と操業指標との関係を簡単なグラフによって明快に理解できるだけでなく、定量的に計算することも可能である。

2 操業線図の構成

理解を容易にするために、次のような仮定をもうけて、単純化されたケースを取り扱う。

- (1) 鉱石は自溶性で、石灰石の装入は行わない。
- (2) 装入鉱石、コークス中に湿分は含まれていない。
- (3) 羽口からは乾燥空気のみを吹き込む。
- (4) 操業は定常状態で行われている。

高炉内で起こる反応としては、酸化鉄のCOガスによる還

平成4年10月23日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Oct. 23, 1992; Accepted on Apr. 9, 1993) (依頼講義)

* Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812

Key words: Rist model; operating diagram; blast furnace; coke rate; blast rate; tuyere injectant; blast moisture.

元反応、コークスのソルーション・ロス反応、 SiO_2 、 MnO などの不純物酸化物の還元反応とコークスの燃焼反応を考慮に入れる。

塊状帶内に酸化鉄のCOガス還元のみが起こる間接還元帯を考え、そこで酸素に関する物質収支をとる。図1に示すように、間接還元帯には上端、すなわち炉頂、より酸化鉄が鉄分に換算して $\dot{n}_{\text{Fe}} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で装入され、下端より COが $\dot{n}_g \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で送り込まれるものとする。間接還元帯の下端は CO_2 濃度が 0 になる位置、すなわちそこより下でソルーション・ロス反応が始まる位置と定義する。このとき、間接還元帯下端より出る還元鉄あるいは半還元鉄の排出速度も鉄分に換算して $\dot{n}_{\text{Fe}} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、炉頂よりの $\text{CO} + \text{CO}_2$ の排出速度も $\dot{n}_g \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。送風中に含まれている N_2 は還元反応には関係がないので、ここでは考慮しない。

酸化鉄の組成を $Y = O/\text{Fe}$ (原子比)、ガスの組成を $X = O/C$ (原子比) で表すことにする。このように Y と X を定義すると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : Y = 1.5$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 : Y = 1.33$, wustite : $Y = 1.05 \sim 1.14$ (1000°Cにおける濃度範囲), $\text{Fe} : Y = 0$, Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合物 : $Y = 1.5 \sim 1.33$, Fe_3O_4 と wustite の混合物 : $Y = 1.33 \sim 1.14$ (1000°C), wustite と Fe の混合物 : $Y = 1.05 \sim 0$, $\text{CO} : X = 1$, $\text{CO}_2 : X = 2$, CO と CO_2 の混合物 : $X = 1 \sim 2$ となる。

間接還元帯内の任意の断面で酸素に関する物質収支をとると、図1からわかるように

$$\dot{n}_{\text{Fe}} \cdot (Y + dY) + \dot{n}_g \cdot X = \dot{n}_{\text{Fe}} \cdot Y + \dot{n}_g \cdot (X + dX)$$

これより

$$dY/dX = \dot{n}_g / \dot{n}_{\text{Fe}} \equiv \mu \quad (1)$$

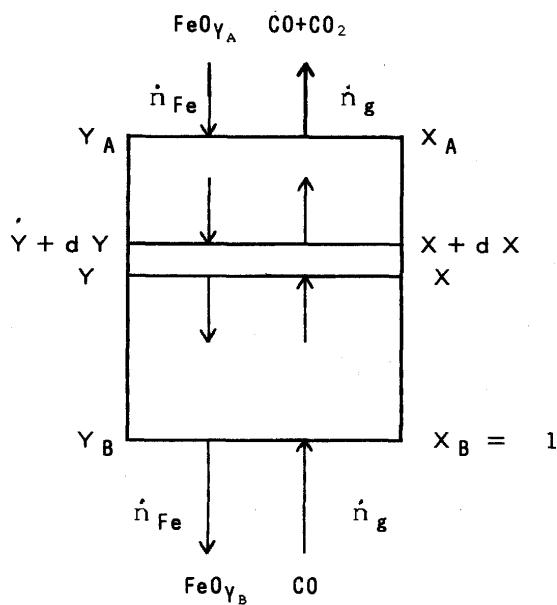


図1 間接還元帯における酸素の物質収支

これを間接還元帯下端 ($X = X_B = 1$, $Y = Y_B$) から任意の位置 ($X = X$, $Y = Y$) まで積分すると、

$$Y - Y_B = \mu (X - 1) \quad (2)$$

を得る。

いま、Yを縦軸に、Xを横軸にとて(2)の関係を図示すると、図2に示すように、勾配 μ の直線が得られる。これを操業線といふ。このうち、線分ABが間接還元帯を表す操業線である。線分BEについては後述する。直線の勾配 μ は(1)からわかるように、装入Fe分 1 molあたり間接還元帯に送り込まれるCOのmol数を表す。このCOは炉下部でコークスのガス化によって生成したものであり、 μ はコークス比に対応する量である。なお、 μ には銑鉄に溶解したCは含まれていない。図中のA点は炉頂、B点は間接還元帯下端を表す。A点の縦座標 Y_A は装入酸化鉄の組成(図には $\text{Fe}_2\text{O}_3 : Y_A = 1.5$ の場合が示してある)を、横座標 X_A は炉頂ガスの組成を表す。B点の縦座標 Y_B は間接還元帯から出てくる酸化鉄の組成を表す。したがって、線分ABのY成分 $y_i = Y_A - Y_B$ は間接還元帯において酸化鉄から還元除去されて炉内ガス中に移行したO (mol/molFe) を表し、(3)で定義されるFは間接還元帯下端における酸化鉄の還元率、いわゆる間接還元率を表す。

$$F = y_i / Y_A = (Y_A - Y_B) / Y_A \quad (3)$$

また、線分ABのX成分 $x_i = X_A - 1$ は炉内で生成したCOのうち間接還元帯で CO_2 に変わったものの割合を表し、炉頂ガ

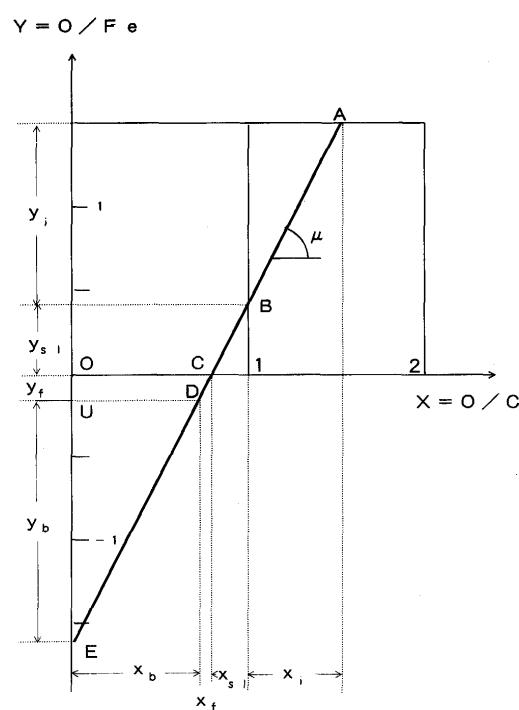


図2 高炉の操業線図 (基本構成)

スの利用率 η_{CO} に等しい。すなわち、

図2によると、線分BEのY成分は勾配 μ 、すなわち装入Fe 1 molあたり炉内で生成したCOのモル数に等しい。このうち、線分BCのY成分 $y_{si} = Y_B$ は間接還元帯で還元されずに残っていた酸化鉄のO (mol/molFe) を表し、これは間接還元帯より下部で酸化鉄のガス還元とソルーション・ロス反応、いわゆる直接還元で酸化鉄から還元除去される。この反応によって、O 1 molあたりCOが 1 mol 生成するので、 y_{si} はソルーション・ロス反応で生成したCOのmol数 (mol/molFe) を表す。COはソルーション・ロス反応の外に不純物酸化物の還元反応とコークスの燃焼反応で生成するので、これらの反応で生成したCOのmol数をそれぞれ y_f 、 y_b (mol/molFe) とおくと、

で、 $(y_f + y_b)$ はCEのy成分で表される。そこで、CDのY成分が y_f になるようにD点をとると、図2のように、 $OU = y_f$ 、 $UE = y_b$ になる。また、線分BC、CD、DEのX成分 x_{sl} 、 x_f 、 x_b は炉内で生成したCOのうちそれぞれソルーション・ロス反応、不純物酸化物の還元反応、コークスの燃焼反応によって生成したCOの割合を表し、次の関係が成り立つ。

$$x_{\text{sl}} + x_f + x_b = 1 \quad (\text{mol/mol gas}) \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

このように、操業線のうち $0 < X < 1$ の部分BEは還元ガスCOの生成を表し、 $1 < X < 2$ の部分ABは生成したCOの間接還元への利用を表す。また、 $Y > 0$ の部分ACは酸化鉄として炉内に供給されたOを表し、 $Y < 0$ の部分CEはその他のO源、すなわち送風中のOと不純物酸化物からのOを表す。

図2によると、操業線の式(2)は次のように書くこともできる。

操業線はA点, E点, 勾配 μ の3つのうち2つで決定される。したがって, 炉頂ガスの組成(A点), 送風量原単位(E点), ヨークス比(μ)のうち2つが与えられると, 他の1つを求めることができる。また, この関係を実操業データに適用することによって, たとえば計測の信頼性をチェックすることができる。

3 酸化鉄の還元平衡を考慮に入れた操業線図

図2によると、たとえば、間接還元率Fが一定のとき、操業線はB点を中心にして回転し、炉頂ガスの利用率 η_{co} が大きくなるにつれて、 μ は小さくなる。そして、 $\eta_{co} = 1$ ($X_A =$

2)のとき、 μ は最小になるはずである。しかし、これは物質収支だけから見たもので、実際には酸化鉄の還元の平衡条件からの制約によって η_{co} は 1 にはなり得ない。

還元の平衡条件より、 FeO が Fe に還元されるためには、 CO_2 濃度は図 3³⁾において曲線ABで与えられる値よりも小さくなくてはならない。すなわち、次の条件を満たさなければならない。

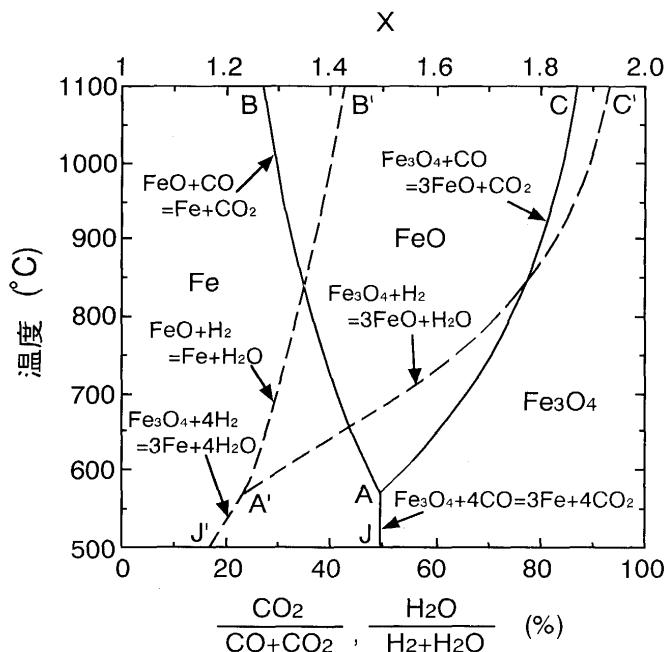


図3 酸化鉄の還元平衡図

ここで、 Y_w はFeと平衡するFeO ($Y_w = 1.05$) を表し、 X_w はFeおよびFeOと平衡するガスの組成(1000°Cでは、 $X_w = 1.295$)を表す。同様にして、 Fe_3O_4 がFeOに還元されるためには、 CO_2 濃度は図3の曲線ACで与えられる値よりも小さくなくてはならない。すなわち、

の条件を満たさなければならない。ここで、 Y_M は Fe_3O_4 ($Y_M = 1.33$) を、 X_M は Fe_3O_4 および FeO と平衡するガスの組成 (1000°Cでは、 $X_M = 1.843$)を表す。この関係を操業線図の中に記入すると、図4のようになる。図中でW, Mの座標は

である。上述のことからわかるように、操業線は影をつけた多角形の内部に入ることはできない。この条件を満足する種々の操業線のうち、W点を通る場合がガス利用率が最

大で、 μ 、したがってコークス比が最小になる。なお、図4からわかるように、(8)の条件を満足するときは(9)の条件は自動的に満足されるので、W点のみに注目すればよい。

垂直ゾンデによって高炉の軸方向の温度分布とガスの濃度分布を測定した結果によると、シャフト部に900~1000°Cのところで温度が軸方向にほとんど変化しない領域が認められることが多い。これは後述のガスと装入物の温度がほとんど一致して、熱交換が行われず、温度が変化しない領域で熱保存帯と呼ばれている。次に、CO₂濃度の分布をみると、やはり多くの場合、濃度分布が軸方向でほとんど変化しない領域が認められる。これはガスの組成がW点、すなわちFeO/Feとの平衡組成に近付いて、還元速度が小さくなつたためである。このような還元、すなわちガスと装入物との酸素交換がほとんど行われない領域を化学保存帯と呼ぶ。化学保存帯と熱保存帯は位置的にも大体一致している。

操業線がW点を通るのはガス還元が最も効率よく行われた場合で、このときシャフト効率が100%であるという。実際には、操業線はW点から大なり小なり左にずれるのが普通である。実操業の操業線が図4の直線A'E'で表わされるとし、点Wと点Gを直線で結び、直線A'E'との交点をRとする。実操業の理想操業からのずれの程度は次式で定義されるシャフト効率で表される。

$$\begin{aligned} \text{シャフト効率 } r &= (GR/GW) \\ &= (X_R - 1)/(X_w - 1) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (11)$$

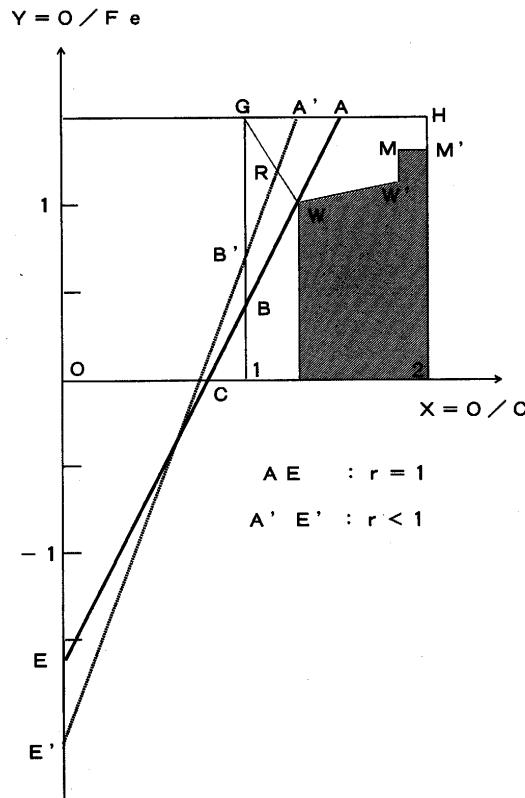


図4 酸化鉄の還元平衡を考慮に入れた操業線図

ここで、 X_R はR点の横座標で、次式から求まる。

$$X_R = 1 +$$

$$\frac{Y_A - Y_B}{(Y_A - Y_B)/(X_A - 1) + (Y_A - Y_W)/(X_w - 1)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

操業線がW点を通るときは、操業線はA点、E点、勾配 μ の3つのうち1つで決定される。したがって、炉頂ガスの組成(A点)、送風量原単位(E点)、コークス比(μ)のうち1つが与えられると、他の2つを求めることができる。

4 热収支を考慮に入れた操業線図

物質収支および酸化鉄の還元平衡の条件を満足する高炉の操業線について述べたが、これらの条件を満足する操業が必ずしも全て可能であるとは限らない。たとえば、図5の操業線①に従って操業している高炉において、何らかの原因でシャフト効率が低下したとする。もし、コークス比に変更がなければ、操業線は平行移動して②のようになり、B₁点はB₂点に移り直接還元率(Y_B/Y_A)が増加し、E₁点はE₂点に移り燃焼帯における炭素の燃焼量は減少することになる。ところで、直接還元(酸化鉄のCO還元+ソルーション・ロス反応)は大きな吸熱反応であるため、直接還元率が増加すると、高炉内の熱の需要が増大することになる。それにもかかわらず、炭素の燃焼による発熱量、すなわち熱の供給量が減少すれば、炉は冷えてしまい正常な操業は行えなくなる。実際には③のように直接還元による熱の需要が増加した分だけ炭素の燃焼による熱の供給も増加しなくてはならない。すなわち、コークス比を増してやらなければならない。このように、高炉の操業が順調に行われるためには、熱の需要と供給のバランス、すなわち熱収支の条件が満足されていなければならない。

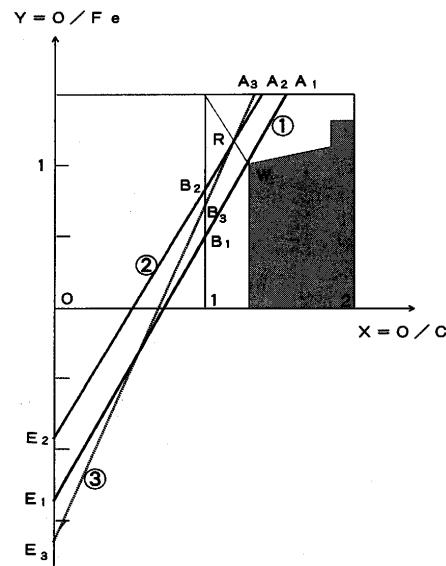


図5 高炉操業における熱的バランスの必要性

熱収支は総括熱収支と部分熱収支に分けられる。総括熱収支は高炉全体について熱の収支をとるもので、これによって高炉操業における熱の配分とその有効利用度を評価することができる。総括熱収支は炉全体として熱力学の第一法則が成立しなければならないことを示すもので、全ての高炉はこれを満足しなければならない。しかし、これだけでは、炉の各部分でそれぞれ必要な熱が与えられているかどうかはわからない。高炉は高さ方向に大きな温度勾配があり、各温度水準においてそこで起こる諸過程の進行を保証する熱が供給されなければ、全体としてのプロセスの正常な進行を保証することはできない。この観点から生まれたのが部分熱収支である。

部分熱収支の中で有名なものにReichardt⁴⁾の温度-熱量線図(Reichardt線図)がある。Reichardt線図は、高炉を軸方向に多くの温度領域に分割して、各領域における装入物とガスの顕熱、反応熱、熱損失を考慮に入れて、炉頂から装入した装入物を各温度まで加熱するのに必要な熱量を計算して、それらを温度に対して図示したもので、図6に模式的に示す。図中、折れ線SRCは装入物の加熱曲線で、S点は炉頂の状態(たとえば、 $T_s=25^{\circ}\text{C}$)、C点は炉床の状態(溶銑とスラグの平均温度、たとえば、 $T_c=1500^{\circ}\text{C}$)を表し、縦軸はSから測って炉頂から装入物を各温度まで加熱するのに必要な熱量を表す(その温度レベルまでの炉壁からの熱損失も含む)。たとえば、装入物を任意の点Mで表される状態(温度 T_M)までもっていくのにSNなる熱量がガスから供給されなければならない。一方、GF線はガスの冷却曲線を表すもので、Fは羽口先でのガスの状態(たとえば、 $T_F=2000^{\circ}\text{C}$)、Gは炉頂でのガスの状態(たとえば、 $T_G=300^{\circ}\text{C}$)を表す。図中のL点で表される温度 T_L のガスは炉頂に行くまでにSNなる熱量を装入物に与えることができる。したがって、M点の装入物(温度 T_M)とL点のガス(温度 T_L)が同じ高さのレベルにあることがわかる。

図に見るように、装入物の熱量線はR点($T_R=900\sim1000^{\circ}\text{C}$)で折れ曲がっており、それより上の部分($T < T_R$)と下の部分($T > T_R$)とでは状況が異なる。この線の勾配は装入物の温度を 1°C だけ上昇させるのに必要な平均の熱量、すなわち熱容量に相当する。 $T < T_R$ では装入物の水分の蒸発、装入鉱石のFeOまでの還元が起こるくらいで、炉壁からの熱損失も小さいので比較的温度が上がり易くて、熱量線の勾配は小さい。一方、 $T > T_R$ ではソルーション・ロス反応、スラグと鉄の融解、 SiO_2 , MnO , P_2O_5 還元のような大きな吸熱反応が起こり、また高温のため炉壁からの熱損失も大きく、そのため装入物の温度が上がりにくく、熱量線の勾配が急になる。ガスの熱量線GFの勾配、すなわちガスの熱容量は温度、組成によってあまり変化しないので、GFはほぼ一本の直線で表される。

ところで、ガスから装入物に熱が移動するためには、各

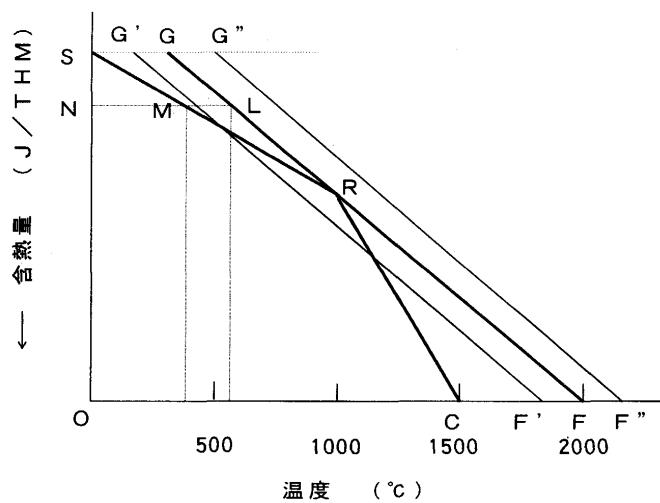


図6 Reichardt線図

部分でガスの温度は装入物の温度よりも高くなければならない。したがって、ガスの熱量線GFは装入物の熱量線SRCの右側になければならない。図に示したGF, G'F', G''F''のうちG'F'は中間部でこの条件を満足していないので、この場合は総括熱収支の要求は満たしているにもかかわらず、操業是不可能である。GFとG''F''とを比較すると、G''F''の場合はGFの場合よりも炉頂ガスの温度が高く、炉頂ガスの持ち去る顕熱が大きく、それだけ熱効率が悪いことになる。部分熱収支を満足するガスの熱量線のうち固体の熱量線とR点で接するGF線の場合が最も熱効率がよくコーカス比が最低になる。これはガスと装入物との間の熱交換が最も理想的にいった場合で、R点でガスと装入物の温度が等しくなる。前述のように、実際の高炉における垂直ゾンデによる計測によって、多くの場合、シャフト部に900~1000°Cのところでガスと装入物の温度がほとんど一致して、熱交換が行われず、温度が軸方向にほとんど変化しない熱保存帯が存在することが知られている。

このように、部分熱収支は高炉内の熱的条件について重要な知見を与えてくれるが、SRC線の決定にあたっては諸反応を適当に各温度領域に割付ねばならず、そこに任意性が介入するという弱点がある。このため、この方法は広く使われるに至らなかったが、上述のように定性的な考察には便利である。

上記の事実から分かるように、高炉の理想的な操業はガスと装入物の間の熱交換および酸素交換が最も効率よく行われ、熱保存帯をはさむ3つの熱交換帯と化学保存帯をはさむ3つの酸素交換帯ができる場合である。図7に示すように、熱保存帯と化学保存帯を通る面で高炉を2分し、上部は予熱帯、下部はプロセス帯と呼ばれている。予熱帯では装入物の熱保存帯温度($T_R \approx 1000^{\circ}\text{C}$)までの加熱のほか、主な反応としては Fe_2O_3 または Fe_3O_4 のFeOまでの還元が行われるだけであるが、プロセス帯ではFeOのFeへの還元、

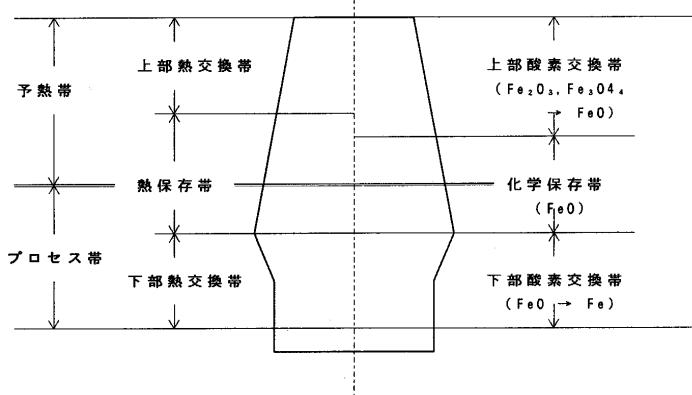


図7 理想高炉のモデル

ソルーション・ロス反応、還元鉄の融解、スラグの生成と融解、 SiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 の還元などの主要なプロセスは全てこのプロセス帯で進行する。この意味でプロセス帯に必要な熱を供給することが、高炉の順調な操業を保証する上で重要である。

Ristらは前述の操業線に炉下部のプロセス帯の熱収支を結び付けて、物質収支、熱収支および平衡条件を満足する操業線図を提案した¹²⁾。

プロセス帯の上端は熱保存帯内にあり、ガスと装入物の温度が等しいので、この温度 T_R を基準にとると、プロセス帯に入ってくる装入物と出ていくガスの顕熱は考慮に入れなくてもよい。

プロセス帯の熱収支の項目をあげると、表1のようになり

$$\begin{aligned} & y_b (q_b + q_c) + Y_w q_l \\ & = y_{si} q_{si} + y_f q_f + \gamma q_\gamma + f + l + p \end{aligned} \quad (13)$$

を得る。(13)で、左辺は供給熱量(入熱)、右辺は所要熱量(出熱)を表す。なお、(13)中の記号の意味は表1と表2を参照すればわかると思われるが、説明を省略する。また、表1には後述の「湿送風と羽口吹き込みを伴う高炉の操業線図」の構成に必要な熱収支の項目も含んでおり、表2にはその計算に必要な数値も含んでいる。ここで、

$$Q = f + l + p + y_f q_f + \gamma q_\gamma - Y_w q_l \quad (14)$$

とおくと、(13)は次のようになる。

$$y_b (q_b + q_c) = y_{si} q_{si} + Q \quad (15)$$

これがプロセス帯の熱収支式である。この式より、 y_{si} と y_b の間には直線関係があることがわかる。すなわち、直接還元率を増すと、それに比例して羽口先で燃焼する炭素量を増さなければならないことを示している。

操業線は前述のようになる。

$$Y = (y_{si} + y_f + y_b) X - (y_f + y_b) \quad (16)$$

表1 プロセス帯の熱収支(kJ/molFe, 基準温度 = T_R)

	供給熱量	所要熱量
コークスの燃焼熱	$y_b q_c$	
空気の顕熱	$y_b q_b$	
FeO のCOによるFeへの還元熱	$Y_w q_l$	
ソルーション・ロス反応の反応熱		
不純物酸化物の還元熱		
Cの鉄への溶解熱		
溶銑の顕熱		
スラグの顕熱		
炉壁からの熱損失		
送風温分の関与する反応による吸熱量		
羽口添加物の関与する反応による吸熱量		

$$y_f q_f = y_{si} q_{si} + y_{Mn} q_{Mn} + y_p q_p$$

$$\gamma : \text{溶銑中のC (mol C/mol Fe)}$$

$$q_e = -q_{es} + q_{er} + (X_{2w} - 1) q_w$$

$$q_j = q_{jd} + q_{js} - b q_c + a (X_{2w} - 1) q_w$$

$$q_{es} : \text{H}_2\text{O} \text{の顕熱}, q_{er} : \text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 \text{の反応熱},$$

$$q_{jd} : \text{添加物のC, H}_2, \text{O}_2 \text{への分解熱}, q_{js} : \text{分解した添加物の顕熱}$$

$$q_w : \text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \text{の反応熱}$$

で表されるので、これに(15)を代入して y_{si} を消去すると、

$$y_b [(q_b + q_c + q_{si}) / q_{si}] X - 1]$$

$$- [Y - y_f (X - 1) + QX / q_{si}] = 0 \quad (17)$$

を得る。これが熱収支を満足する操業線の式である。この関係は y_b に依らず常に成立しなければならない。そのためには、操業線は2本の直線 Δ_1 、 Δ_2

$$\Delta_1 : X = q_{si} / (q_b + q_c + q_{si}) \quad (18)$$

$$\Delta_2 : Y = y_f (X - 1) - QX / q_{si} \quad (19)$$

の交点Pを通らなければならない。この関係を図8に示す。直線 Δ_1 は(18)で与えられるX軸に垂直な線で、その横座標は q_b を通して送風温度にのみ依存する。直線 Δ_2 は(19)からわかるように、U点(0, - y_f)、V点(1, - Q/q_{si})を通る直

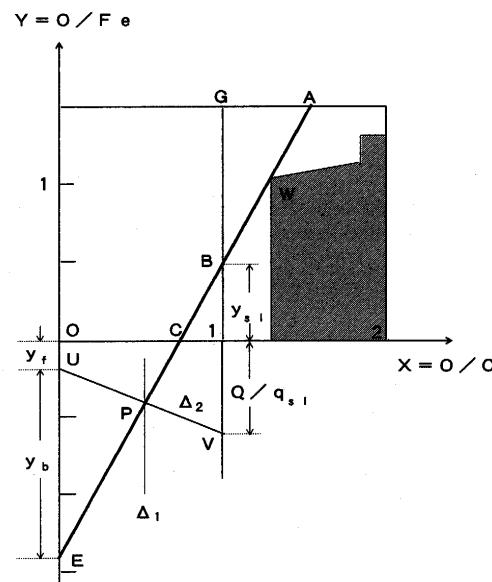


図8 热収支と還元平衡を入れた操業線図

