

生ドロマイト爐床の實績に就て

(昭和24年4月本會講演大會講演)

多 賀 谷 正 雄*

中 村 信 夫*

信 高 慎 吾*

ON THE DOLOMITE LINING HEARTH

Masao Tagaya, Nobuo Nakamura & Shingo Nobu'aka.

Synopsis: — The authors studied chemical and physical properties of raw dolomite in Japan, and investigated the effect of grading, packing density and method of repairing etc. On the durability of the 5 電 basic electric furnaces.

After many failures, we had an actual result for raw dolomite hearth, (410 charges, 2040 電 continuously). From this we observed 12 conditions for the stable operation of dolomite lining hearth.

〔I〕 緒 言

敗戦後マグネシアクリンカーの手入は殆ど見込なく電気爐ライニング用耐火物に対しては各處で色々研究されドロマイトの使用可能が發表された。當工場も使用せざるを得ない窮地におかれ幾多の失敗を繰返して來たが昨年4月以來曙光を得、本年に至り半永久的に使用可能の實績を得たので、その實績経過を報告し、斯界に些かなりとも裨益する處があれば筆者達の幸甚とするところである。

因に各種爐床耐火物の價格の比較をしてみる、これからしてドロマイトを使用しなければならないことを認識されるであろう。

にゆずることとした。

〔II〕 實 績

第1圖に示す如く昭和22年5月以來使用し初め7月には平均實績30回のものが8月9月10月11月と非常に成績が悪くなり昭和23年1月に至り少し上昇し、4月にはいつて使用可能の曙光を得た。その後月を重ねるに従つて上昇し昭和24年5月には遂に410回と云う實績を得た。この爐は昭和23年11月29日より開始し昭和24年5月10日迄約半年間連続操業して居り2040 tonの造塊を行つてゐる。現在他の爐も殆んど同じ實績を示して順調に操業を繼續してゐる。

	輸入價格	換算價格	原石購入價格	燒成價格	輸 送 費	諸 掛 費	拂出價格
1. マグネサイト	25 \$/T	9000円/T	—	14000円/T	1000円/T	1000円/T	34000円/T
2. マグネシア クリンカー	78 \$/T	28080円/T	—		1000円/T	1000円/T	42110円/T
3. ドロマイト クリンカー			1200円/T	14000円/T	1000円/T	1000円/T	18400円/T
4. ドロマイト			1200円/T		1000円/T	1000円/T	3200円/T

(粉40%除いたものに換算)

以上より、マグネシアクリンカーの約10分の1の費用でドロマイトライニングがやれる點、どうしてもこれを使いこなすための努力と研究をやらなければならないことは了解されると思ふ。

この報告では實績と使用法並に現場的に注意すべき諸點を主體にし、基礎的研究結果並に理論的考察は他

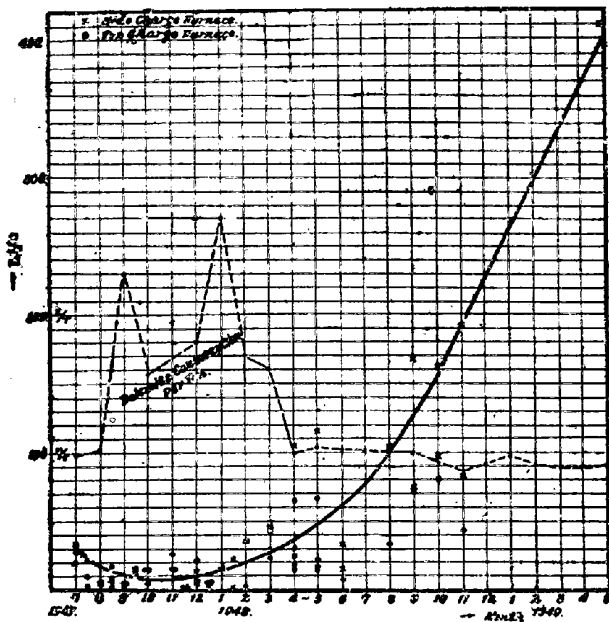
ドロマイト使用量は昭和22年12月は270k/tと云う不良な成績であつたが現状に於ては平均90k/tと安定し、ドロマイトクリンカー及びマグネシアクリンカーの成績に劣らない實績を示してゐる。

〔III〕 築 爐 條 件

1). ドロマイト原石に就て

ドロマイトはその成因により又部分的並に粒度に依

* 日立製作所安來工場



第1圖 Life of Dolomite Hearth

Colour, Class No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. Loss.
White. 1. 1.	0.50	0.43	33.88	18.54	45.95
1. 2.	0.56	0.68	34.96	17.26	45.45
1. 3.	0.45	0.70	33.76	18.62	45.50
1. 4.	0.48	0.68	35.50	15.89	45.50
Blue. 1. 5.	0.55	0.60	35.36	16.23	46.65
1. 6.	0.40	0.74	34.94	16.70	45.65
White. 2. 7.	1.30	0.56	35.58	13.40	46.15
2. 8.	1.70	0.52	35.88	13.81	45.60
2. 9.	0.58	0.60	36.36	15.12	46.10
Kuzuo. Dolomite.					
White.	1.10	0.90	32.42	19.44	43.30
Grey.	0.45	0.64	34.26	18.22	46.33
	0.70	1.30	37.43	15.05	45.35
Ekime. Dolomite.					
Mottled.	4.17	1.25	34.91	15.32	44.24
"	2.77	0.94	37.36	14.42	44.23
"	10.37	2.94	29.32	15.95	34.82
"	7.57	1.12	30.63	17.88	42.59

第1表 Analysis of Dolomite Tsukumi Dolomite.

り、非常に成分差異があり、且軟硬質の差があることを、分析或はレンベルグ法（ヘマトキシリン鹽化アルミニウム溶液）焼結成績等により識別して明かにした。例へば葦生産のものは軟質で成分的には MgO 分 18% 以上あり焼結性がよい。當工場で使用してゐるものは津久見産のもので硬質で焼結性が稍劣る。

各地産の成分を比較すればが第1表の通りである。原石は少くとも MgO は 15% 以上でなくてはならない、且又 SiO₂ 分の少いものを使用しないと操業途中融點の低い CaO-SiO₂-FeO 化合物を作り作業を困

難にする。

2). 粒度分布に就て

粒度分布は現場で使用する場合重要な問題で、粒度分布 (Grading) を決定する場合搗固密度 (Packing Density) の大きいこと、焼結し易いこと、シヨベル離れよく粒度偏析を起さないこと及び土堤に投入した場合密着すること等を考慮に入れなければ効果はあがらない。研究の結果ドロマイトの場合はマグネシアクリンカーよりは最大粒度は小さい方がよい。最大粒度 10m/m が適當である。

手搗、打壓、振壓、の方法によつても、その粒度の大きさ及び分布状況を變化する必要がある。

手搗の場合 粒：粉 50：50

振壓の場合 粒：粉 60：40

打壓の場合 粒：粉 70：30

を一應目安にして考へて差支へない。

人工粒度の組合せでは原石の特質を殺してしまう恐れが大きいから注意を要す、以上の點は爐の壽命を左右する因子となるから、各現場で充分検討し、スラッグの侵蝕性 粒度偏析の防止に意を用いて粒度分布を決定する必要がある。

3). 粘結劑に就て

粘結劑としては常溫で粘結劑として作用し焼結溫度では鑛化劑として作用するものが望ましい。今日使用されてゐるものはタール、水硝子、苦汁である。3者共夫々特質をもつてゐるが、我々の使用結果からは苦汁が最も成績がよかつた。タールを使用する場合はドロマイト及タールを 80°C に豫熱せねばならない。この點燃料費がかさむから使用するのはやめた。

水硝子もよいが、原石成分中 SiO₂ 分が高いものには使用しない方がよい。

更に錳滓分の添加とか MnO、TiO₂ 等の添加が考へられるが、消化性の防止には役立つが耐侵蝕性及耐火度は低下する。スラッグライン以上に使用するには有効であろうが直接スラッグ並に熔鋼にあたる部分には不適當である。原石そのままを利用することを徹底的に實施すべきである。

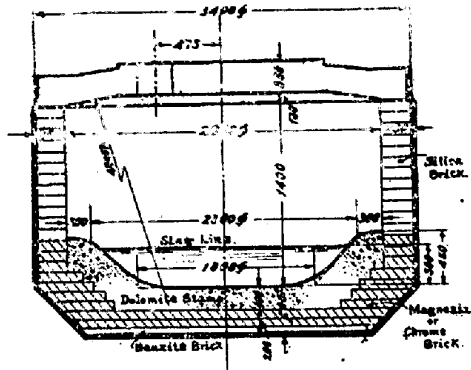
4). 築爐に就て

従來は爐の壽命の悪いことを築爐業者のみの責任と考へてゐたが熔解業者に大きな責任のあることが判つた。然し築爐の良否が壽命を大きく左右することは事實である。

土堤と爐底のスタンプ壓の均衡、爐底の層離れ状況の有無、等が操業初めに事故の原因となる恐があるか

ら充分注意しなければならぬ。

築爐の一例を示せば第2圖の通りである。爐壁煉瓦の厚みを厚くすることは爐内に過度に熱がこもり、か



第2圖 Dimension of 5 Ton Furnace. unit. m/m

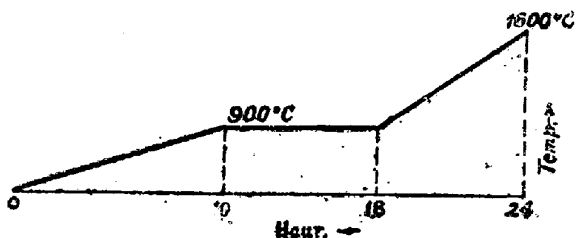
へつて爐床が弱いと云う嫌ひがある。從來 370 m/m 厚にしてゐたのを 250m/m 厚とし、最高 100 回の實績を得てゐる。出鋼口並に裝入口のアーチ煉瓦並に支柱煉瓦は並型の1倍半の大きにし、最高 110 回と云う實績を得た。並型珪石煉瓦は天井煉瓦より一級品質がおちてゐるから留意して使用せねばならぬ。

珪石煉瓦のメジとしては在來一般に焼付き易いと云うことを重要視し煉瓦より一級耐火度の低いものが使用されてゐるが、焼結後の耐火性を考慮する場合は一級高いものを使用せねばならぬ。研究の結果99%SiO₂の銀砂粉を 1:1 水硝子水溶液で捏つたものがよいことが判つた。これに依つて爐壁煉瓦の壽命は倍加した。各種煉瓦のメジはゆるがせに出来ない問題である。

〔IV〕 操業條件

1). 空焼に就て

ドロマイトは 500°C から 900°C 迄の間に解離作用が最も激しく行われる。苦汁液の濃度が小さい場合、水蒸氣による消化現象が激しく、大きい場合は消化現象は非常に緩慢である。苦汁液の濃度とスタンプ状況に依り空焼温度の上昇速度は決定される。空焼時間は



第3圖 Standard Time for the Preheating of Hearth

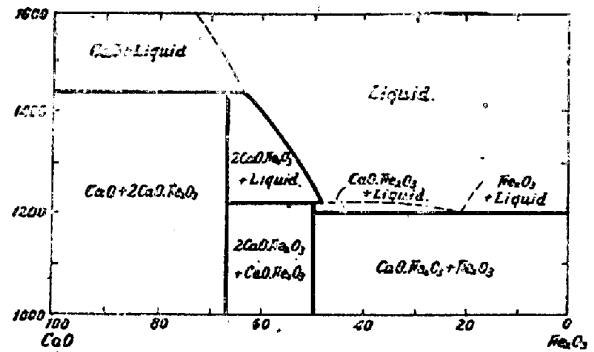
標準 24 時間として第3圖の如く行へばよい。

空焼で注意すべき點は爐床の焼結度合であつて、爐

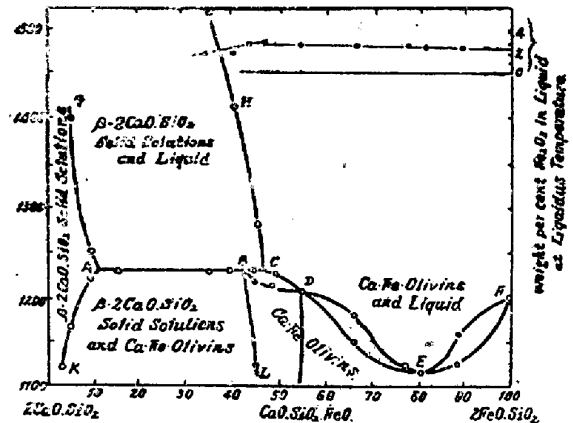
壁煉瓦が少し汗をかいて爐床が光澤を帯びた時が最もよい。珪石煉瓦を熔融しすぎて CaO. SiO₂. 2 CaO. SiO₂. CaO. SiO₂. FeO. の複鹽を作ると焼付けの際或は操業途中に事故を起す。

2). 焼付及操業に就て

ドロマイトは焼結不充分の場合 Fe₂O₃, SiO₂ に對して非常に弱い、第4圖及第5圖よりその點は充分了



第4圖 System CaO-Fe₂O₃ not a true binary System because of FeO. R. B. Sosman and H. E. Merwin J. Wash. Acad. Sci., 3, 534 (1916)



第5圖 System 2 CaO. SiO₂-2 FeO. SiO₂ N. L. Bowen, J. F. Schairer, and E. Posnjak. Am. J. Sci 5th Ser., 25, 281 (1933)

解出来ると思う。又焼結されても余り激しいオアリングには堪へない不利がある。この不利を少しでも軽減するために焼付を行う。この際注意すべきことは次の通りである。

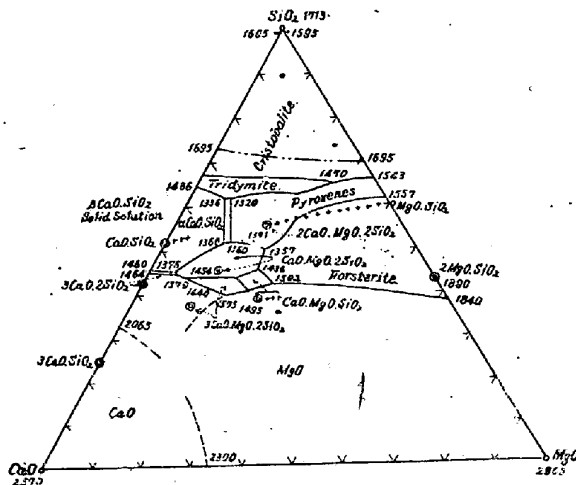
- (イ) 熔鋼中の酸素の濃度を平衡値に近くすること
- (ロ) スラッグの鹽基度を極力大ならしめること
- (ハ) 熔鋼の過熱は絶対にさけること

焼付によつて焼結度合を増すのであるから靜かに熔解し過熱せず脱酸を充分にし、スラッグの鹽基度を 3 以上にして、爐床とスラッグ及熔鋼との反應を極力防止する必要がある。以上の事項を理解すれば 2 回目からは高炭素鋼を熔解しても差支へはない。要は 5 回目

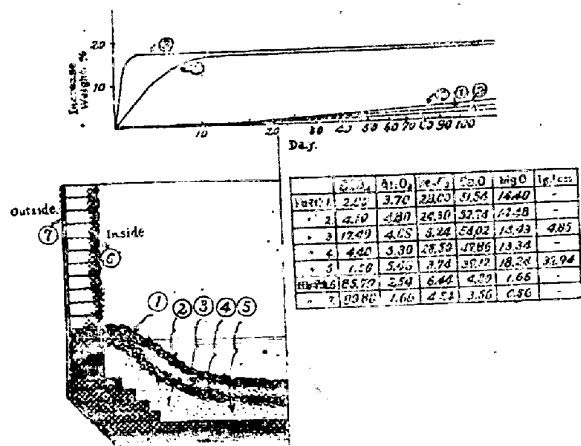
迄の操業が最も險な時なので操業操作を嚴重に監視する必要がある。が然し 10 回目以後は相當強烈なオアリングをしても危険性は少い。普通操業に於て注意すべき事項は次の通りである。

- (イ) 電極が爐底に達した時電壓をあげ電流を下げること。3本の電極が常に均衡して降下すること
- (ロ) 溶解期、酸化期、還元期、出鋼時を通じて鹽基度を常に2以上に保つこと。この意味と爐床の保護のために初裝石灰は 100 k/t を標準とする。
- (ハ) 熔落迄に過酸化しないこと。即ち熔鋼中の酸素の濃度を平衡値に近くすること。又熔鋼中の Mn 量を常に 0.2 以上とすること。

以上3點により、第 4, 5, 6 圖に示す如き低熔融點の種々な複鹽が出来るのを防止し得る。爐床並に爐壁の變化狀況の一例を示すと第 7 圖の通りである。(上方に示したのは ①~⑤ の試料を室温に放置した場合の重量の變化、從て消化の進行速度である。)



第 6 圖 System CaO-MgO-SiO
E.F.Osborn, J. Am. Ceram Soc., 261 101 322 (1943)



第 7 圖 An Example of Change Condition at Hearth and Wall.

4). 補修に就て

補修は爐の壽命を左右する大きな因子であるから補修技術の修得に努力せねばならぬ。補修材としては粉:粒は 50:50 のものがよい。苦汁液は重量 % で 6% が適當。シヨベル離れがよく、粒度偏析を起さないことか必要で補修要領はマグネシアクリンカーライニングと同じである。要は 1 回 1 回丁寧に補修することがドロマイト爐床の壽命をのばす鍵となる由である。

低炭素鋼を操業すれば爐底が掘れる傾向になり、高炭素鋼を溶解すれば爐床が上つて来る傾向になるから常に鋼種の組合せを考慮し操業すれば爐床は半恒久的に使用される。

〔V〕 結 論

ドロマイトを爐床に使用して以來滿 2 ヶ年たつた今日爐床が半恒久的に使用し得るゝ實績を得、適當り使用量もドロマイトクリンカーに劣らない實績を得たことを報告した。

且又使用上の注意事項に就て屢々實際的に説明したが、以上を要約し注意事項を列挙すれば下記の通りである。

1. 原石の成因、成分の撰別、硬軟質の區別
2. 粒度分布 (Grading) 搗固密度 (Packing Density).
3. 粘結劑・鑛化劑・タール・水硝子・苦汁・其他
4. 搗固法・層離・手搗・振壓・打壓。
5. 爐床の形狀・爐床の溫度・勾配土堤の厚みと傾斜
6. 爐壁煉瓦の積方・メジ・煉瓦の厚み。
7. 空燒の方法・溫度上昇法・空燒時間。
8. 燒付の方法・銑鐵の溶解・保熱時間。
9. 燒付後の操業。5 回目迄は強烈なオアリングをさけること。
10. 操業上の注意・大電壓小電流・スラッグ鹽基度・熔鋼中の O₂ の濃度・熔鋼の溫度・鋼種の組合せ。
11. 爐床の補修・補修材のシヨベル離れのよいこと・土堤の補修・爐底の補修。
12. 作業者の熟練・電極の 3 相平衡・均一溶解・熔落 C 量及 Mn 量の調整・スラッグの鹽基度・熔鋼溫度の調節・熔鋼中の O₂ の濃度・還元期の短縮。

終りに際し御指導並に發表を許可された常務菊田博士に深謝し、現場指導された山本前課長に感謝すると

共に、現場技術者並に組長諸君の不斷の努力に感謝してやまない。(昭24年7月寄稿)

参 考 文 献

1. 耐火物年鑑 昭和18年度版
2. 吉本文平：耐火物工学
3. J. H. CHESTERS:— Basic Open Hearth Furnace. Iron Age. Vol 147. 148. 1941.

翻譯. 出口喜勇彌. 鐵と鋼. Vol. 28. No. 1 No 2 昭和17年.

4. H. M. KRANER:— Properties and Performance of Open Hearth Bottom. Preprint of Paper to be read before General Meeting of American Iron and Steel Institute, at New York, May 26~27 1948.

熔融したスラッグの総合研究 (I)

(第36回講演大會於大阪講演)

松 下 幸 雄*
森 一 美*

SYNTHETIC STUDIES ON MOLTEN SLAGS (I)

Yukio Matsushita and Kazumi Mori

Synopsis:—

- (1) Fayalite, Tephroite, and artificial slag were electrolysed in molten states by D.C. 12 volts.
 - (2) Electrolytic effects were analysed by improved potentiometry,
 - (3) Ionic mobility of F^{++} is relatively large and this is suggested by the fact, that the molten slags containing FeO are high electric conductivity.
 - (4) The electric conductivities of MnO-SiO₂ system were measured at several temperatures and chemical compositions.
- It was revealed that the specific electric conductivity was proportional to reciprocal of absolute temperature. Moreover the energy of activation was calculated that was so much useful in considering the structure of slags.
- (5) The difference between MnO-CaO-SiO₂ and FeO-CaO-SiO₂ in electric conductivity was shown. This is attributed to the difference between the behaviours of MnO and FeO.
 - (6) The specific gravity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system was measured.

I. 緒 言

従來の我々の研究によつて熔融スラッグのイオン傳導は實證されたが、⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ 直流電解中の Ca^{++} や Mn^{++} 或は SiO_4^{4-} 等はどのような速さで動いてゐるのか、どのような割合で電氣の運搬にあづかるのであるかは全く未知の彼岸にある。この報告では第一に電解スラッグの濃度の移動を研究し、第二に電氣傳導を測定してイオンの果す役割を調べ内部構造を究める一助とした。即ち水溶液についての學問の進歩した歴史から見ても、イオン性溶液としての熔融スラッグの電氣傳導度を測定することは、スラッグの理論を推し進める上に重要である。これについて現在まで研究されてゐる

ものは大體三元系以上が多く、^{(1),(4),(5)} このようなものではその内部構造が複雑であつて、構造を論ずることが困難である。そこで先づ簡単なスラッグ構成の基礎である二元系について電氣傳導度を測定する必要を感じこの實驗を行つたのである。

II. 電 解 實 験

(1) 豫備實驗

第1圖に示す装置で第1表(装入%を示す)のよるようなスラッグをマグネシヤ・ルツボ中で電解した。

以下のべる本實驗とほゞ同様な方法で電解後のスラッグを調べてみた。

(2) $(FeO)_2 \cdot SiO_2$ の電解

* 東京大學第二工學部冶金教室