

論 文

熔鉱炉々壁煉瓦の侵蝕について*

児玉惟孝**・宮武和海***・中村直人**・加瀬正司**

ON THE WALL EROSION OF THE BLAST FURNACE

Koretaka Kodama, Kazumi Miyatake, Naoto Nakamura and Masashi Kase

Synopsis:

Recently the life of a blast furnace has a tendency to be decided by the damage of wall bricks at the shaft. Higashida No.5 blast furnace in Yawata Steel Works was one of these examples, too. This furnace had been operated for about seven years, and during the campaign the shaft-wall-brick had expanded and forced the charging assembly upwards about 1 m. Consequently it was obliged to be blown out. In the dismantling work of the furnace the state of erosion and the changes of physical and chemical properties of bricks were investigated. And the structural changes of bricks were investigated with micro-photographs. The result of this investigation showed to a certain extent the mechanism of brick degradation by alkalis, CO, Zn, Pb etc. in furnace gas penetrating through its pores, and the following counter-measures were devised.

1. Use of bricks of compact structure.
2. Shell-type construction with many cooling plates.
3. Limiting the use of raw material containing large amount of alkalis, Zn, Pb etc.

I. 結 言

従来熔鉱炉の寿命は炉底部煉瓦の損傷によつて決定される観があつたが次第に冷却法あるいは炉底カーボン煉瓦の使用などでいちじるしく強化された結果、最近ではシャフト部煉瓦の損耗が大きな問題となつて来た。とくにバンド式熔鉱炉ではその操業中に炉体の膨脹あるいは煉瓦組織の崩壊現象がしばしばみられるようになつた。

八幡東田第5次五高炉もその一例であるが、シャフト部の膨脹いちじるしく装入装置を約1 m押し上げる状態になつた。この炉体の改修工事においてその侵蝕状況を観察し炉頂部より炉底にいたる間、東西南北の4方向において22段の煉瓦積を炉内面より外周にいたる一連の炉壁煉瓦の試料を採取して、化学分析、物理性質試験をおこない、さらに顕微鏡写真によつてその変質機構の把握に努めた。さらに考察を加えて今後の操業上あるいは炉体構造上の検討資料にせんとしたものである。

II. 炉体の侵蝕状況

東田第五高炉(第5次)は内容積647.96m³、公称能力450 t/dayの鉄帯鉄皮式高炉でシャフト部以上がバンド式になつている。またシャフト部には冷却盤などの

冷却装置なく自然の空冷式になつている。昭和24年6月15日火入、昭和31年3月7日吹止め約6年10カ月の操業で比較的長期間稼動したことになるがこの間総出鉄量1,068,776 tで東田としては初めて100万tを突破した炉である。この中76%が製鋼鉄で残り24%が鑄物鉄の吹製となつているが、短期間毎にしばしば鉄種の切替えを行つたのは生産計画上やむを得なかつたとは云え、炉体におよぼした影響は無視できないものがある。

Fig. 1は吹入以後の炉体の膨脹状態を示したものであるが3年目にはすでに炉頂サンドシールの膨脹代550 mmを越え続いて炉頂装入装置を押し上げながら膨脹してゆき7年目には合計1,300 mmに達した。このため操業中に炉頂ガス捕収管取出口の位置変更、装入ホッパーの改造、シャフトバンド間に鉄板熔接して注水冷却をおこないさらにこの二次鉄皮の補強工事を実施して操業をおこなつた。

Fig. 2は吹降後解体時の炉体煉瓦侵蝕図であるが、さらに試料採取位置を併せ示す。

* 昭和32年10月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄所製鉄部

*** 八幡製鉄所化工部

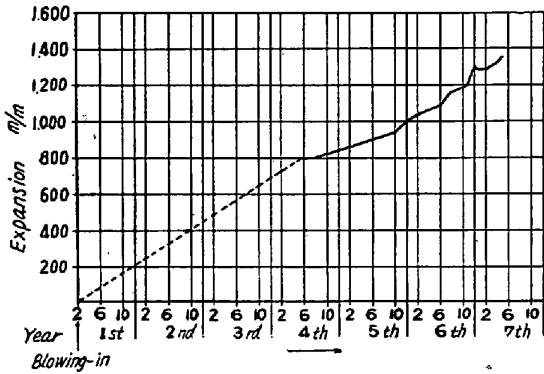


Fig. 1. Expansion of furnace body.

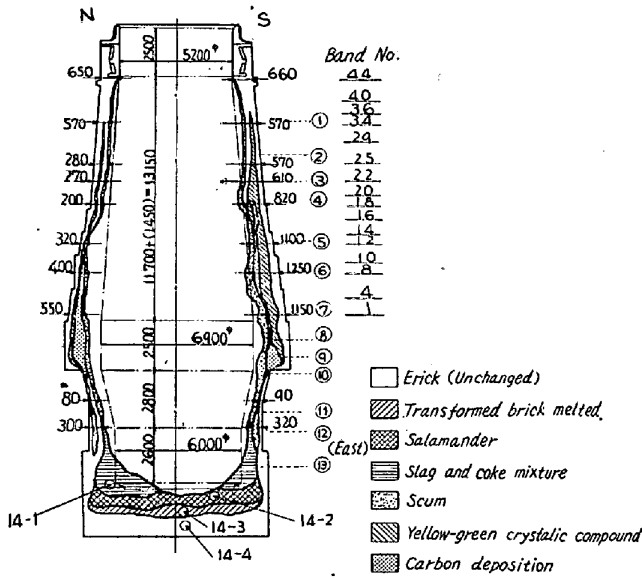


Fig. 2. The state of erosion.

Table 1はこの操業期間における原料使用量とその割合および炉壁侵蝕上問題となる Zn, K₂O, Na₂O の含有量を示したものである。

Table 1. Zinc, K₂O and Na₂O contents in ore used.

	Ore used (t)	Ore used (%)	Zn %	K ₂ O	Na ₂ O
Hongkong	100,265	6.0	0.086	0.19	0.14
Dungun	231,116	13.0	0.002	0.01	0.00
Samar	114,247	6.9	0.020	0.01	0.01
Larap	177,971	10.8	0.001	0.19	0.07
Marinduque	11,856	0.7	0.006	0.03	0.02
Indian	19,114	1.2	0.007	0.03	0.16
Goa	65,509	3.9	0.003	0.03	0.03
Orissa	11,648	0.7	0.005	—	—
Utah	56,675	3.4	0.503	0.44	0.05
Nevada	44,553	2.7	0.004	—	—
Heizer	12,769	0.8	0.006	—	—
Palisaide	8,753	0.5	0.027	—	—
Vancouver	111,615	6.7	0.011	0.02	0.04
Texada	27,940	1.7	0.002	0.01	0.02
Other ores	200,214	12.0	—	—	—
Sintered ore	466,367	28.1	0.33~0.95	0.13~0.39	0.11~0.16
Total	1,660,612	100			
Coke	933,835		0.001	0.12	0.11

III. 炉体煉瓦の変質について

(1) 物理化学的試験結果

Table 2 に吹入前の炉体煉瓦および吹入後の試料についての物理的性質を示し Table 3 に同じく試料の化学成分を示している。主として炉体の代表的部分に分けてシャフト上部、中部、下部、朝顔、炉床出滓口部および炉底部についてそれぞれ炉外周部より炉内側に順次に試料を採取した位置を示している。

煉瓦はいつでも長期間高温下にさらされた為、焼成効果を受けていることと炉内からの flux 成分の侵入および炭素、亜鉛および鉛の析出が明らかに見られる。従つて変質部では耐火度が低下しとくに炉腹以下でいちじるしい。見掛比重はシャフト中段の高 Zn 帯の上部では使用前より大きな値を示し炉腹以下では稍小さくなっている。耐圧強度は一般に高く気孔率および荷重軟化点は低い傾向を示している。

ZnO はシャフト中部および湯溜りに多いが炉壁では内面よりも中央部で最大濃度を示す。シャフト中下段では炉全周にわたつて環状の高 Zn 変質部が形成されている。

Pb はシャフト上中段の炉壁内側よりに多く、高 Zn 帯の直上に接している、煉瓦に吸収されたものと粒状になつて存在するものとあるが、湯溜部にも比較的多く存在するのは Zn の場合とことなっている。

K はシャフト下部、朝顔部に多いが炉壁の中央部まで滲透している。

CN は炉腹下部より出滓口の間にも存在して高 K 部と一致しており KCN の形で存在し羽口付近で生成さ

Table 2. Physical properties of fire bricks before and after blowing-in.

Sampling No.	Place of sampling	Refractoriness (S K)	Bulk density	Apparent specific gravity	Apparent porosity (%)	Crushing strength (kg/cm ²)	Softening temperature			
							T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	
B ₃	Shaft	34.0	2.08	2.77	24.3	450	1455	1551	1641	before blow-in
B ₅	"	34.0	2.08	2.72	23.5	554	1405	1505	1600	
B ₁	Hearth	34.0	2.36	2.74	13.8	891	1438	1568	1640	
1~1	The upper part of the shaft (from outside to inside)	32.5	2.11	2.70	21.6	454	1400	1495	1595	after blow-in
2		14.0	2.47	2.96	16.6	511	1180	1385	—	
3~1	The middle part of the shaft. (from outside to inside)	32.5	2.10	2.73	19.7	359	1400	1505	1600	
3		26.5	2.83	3.14	9.6	988	1220	1345	—	
4		20.0	2.69	3.06	11.7	—	—	—	—	
5		—	—	—	—	—	—	—	—	
6~1	The lower part of the shaft. (from outside to inside)	33.5	2.12	2.73	22.3	298	1380	1485	1600	
2		16.0	2.17	2.73	20.5	—	1320	1470	1520	
4		29.5	—	—	—	—	—	—	—	
6		26.0	—	—	—	—	—	—	—	
7		26.0	2.25	2.67	15.9	—	—	—	—	
9		29.0	2.25	2.58	12.7	591	1500	1600	—	
10~1	The bosh (from outside to inside).	26.0	—	—	18.0	—	1240	1280	1320	
2		—	2.12	2.59	—	—	1200	1250	1290	
3		13.5	—	—	—	—	1100	1175	—	
13~1	The hearth (from outside to inside)	16.5	2.43	2.63	7.5	920	1220	1310	—	
2		—	—	—	—	—	—	—	—	
3		6.5	—	—	—	—	1260	—	—	
4		—	2.34	2.56	8.5	—	—	—	—	
14~3	The bottom (from upper level to lower level)	27.0	—	—	—	778	1460	1565	—	
4		27.0	2.25	2.70	16.5	717	1360	1520	—	

れていることが推察できる。Table 3 には示していないが前記箇所において 0.02~0.17% CN 含有されている。

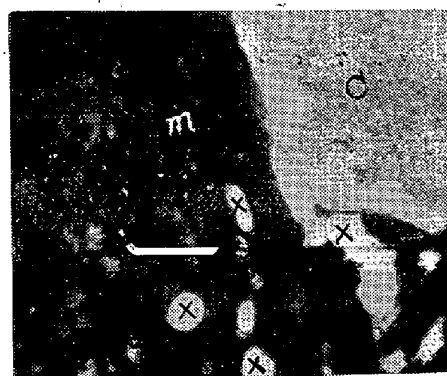
Cはシャフト中部以下に広く分布し炉壁内側および中央部に多く析出沈積している。

(2) 顕微鏡組織による観察

シャフト上部から炉底にいたる採取試料 68 個の中、代表的な試料11種を選んで偏光顕微鏡を用いて観察した。

(イ) シャフト上段 (34段)

炉壁の外周部は比較的元の組織を残し mullite (3 Al₂O₃ · 2 SiO₂) の微晶群を主体となし、しばしばよく発達した針状結晶が見られるが内側煉瓦は元の煉瓦組織を保ちながら析出炭素によつて少し汚染されている。主体の微晶 mullite 群のところどころに glass がおきかわつている傾向があり zincite (ZnO) kaliophilite (K₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂) および cristobalite (SiO₂) も認められる。(Fig. 3 参照)



C = Cristobalite
m = Mullite
X = Void

Fig. 3. ×100 (4/5)

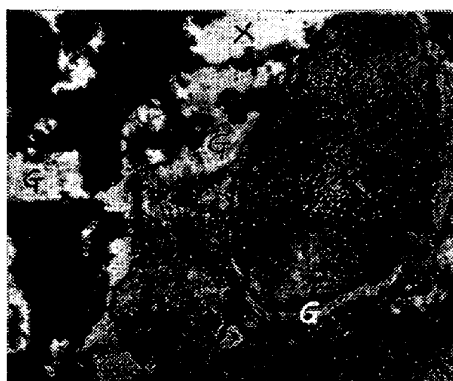
(ロ) シャフト中段 (22段)

シャモット粒およびマトリックス部の区別は明らかであるが組織はいちじるしく変化して不均一となり glass 部が増し、シャモット粒の外縁部のみに mullite 微晶が

Table 3. Analysis of the brick and disintegrated. (%)

Sampling No.	Place of sampling	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	PbO	ZnO	T.C	T.Fe	Na ₂ O	K ₂ O
1~1 2	The upper part of the shaft (from outside to inside)	48.84	44.62	2.16	0.87	tr.	tr.	tr.	tr.	2.75	0.40	0.84
		34.24	37.60	2.29	1.45	0.284	3.238	1.24	0.15	2.75	0.40	2.04
3~1 2 3 4 5	The middle part of the shaft. (from outside to inside)	49.30	44.34	1.59	0.91	0.041	0.074	0.94	tr.	2.77	0.40	0.24
		41.46	38.30	0.89	0.64	0.028	0.059	13.27	0.52	1.98	0.26	0.43
		25.70	22.20	0.70	0.58	0.030	1.100	37.38	0.47	1.58	0.26	0.84
		34.24	30.20	0.89	0.58	0.550	7.350	5.61	0.90	1.58	0.40	4.44
		17.66	9.96	29.23	3.66	0.203	0.088	tr.	0.67	3.586	0.40	1.44
6~1 2 3 4 5 6 7 8 9	The lower part of the shaft. (from outside to inside)	49.50	40.40	1.77	0.92	0.030	tr.	tr.	tr.	4.42	0.26	0.60
		42.00	34.84	1.78	1.06	0.030	tr.	12.39	tr.	4.42	0.13	5.22
		17.50	18.30	1.49	0.88	0.026	tr.	31.24	5.35	4.85	0.53	0.48
		15.50	16.10	1.29	0.88	0.023	0.294	31.36	5.35	4.20	0.13	0.48
		14.96	20.40	1.29	0.92	0.022	tr.	35.83	6.82	4.00	0.40	3.12
		19.72	14.80	0.73	0.83	0.473	tr.	53.73	23.32	1.45	0.13	0.60
		39.90	29.50	0.94	0.72	1.072	20.68	8.28	5.89	2.47	0.53	8.28
		23.40	36.10	1.35	0.98	0.234	0.147	tr.	0.82	2.48	0.80	7.32
		34.40	36.54	1.14	0.65	0.137	tr.	tr.	2.45	2.68	1.60	16.56
10~1 2 3	The bosh (from outside to inside)	51.80	35.70	1.46	0.83	0.032	0.059	1.44	0.14	2.28	0.80	2.88
		39.30	26.20	1.20	0.69	0.021	0.029	11.88	4.00	1.45	1.20	8.16
		12.96	5.60	9.26	2.82	0.639	0.052	tr.	31.36	9.94	1.74	8.28
13~1 2 3 4	The hearth (from outside to inside)	42.55	43.22	6.71	0.83	0.041	0.221	0.53	0.75	2.07	1.87	8.28
		7.45	4.82	8.00	2.90	0.021	0.074	6.76	32.87	9.21	0.80	3.00
		0.88	0.66	0.73	0.96	0.079	0.626	54.74	15.28	2.07	0.93	1.08
		12.24	4.60	16.22	3.14	0.989	0.074	tr.	15.72	29.50	0.93	0.96
14~3 4	The bottom (from upper level to lower level)	46.90	37.80	1.25	0.85	0.014	0.037	tr.	0.35	9.32	0.26	3.12
		48.24	42.10	0.83	0.75	0.036	0.074	tr.	tr.	2.69	0.80	3.36

比較的濃厚に残っている。また原組織の空隙部はほとんど glass (多量), zincite (稍多量) および不透明物質 (少量) で充填され緻密な組織に変化している。さらに glass 部分には kaliophilite (少量) の晶出が見られる。(Fig. 4 を参照)



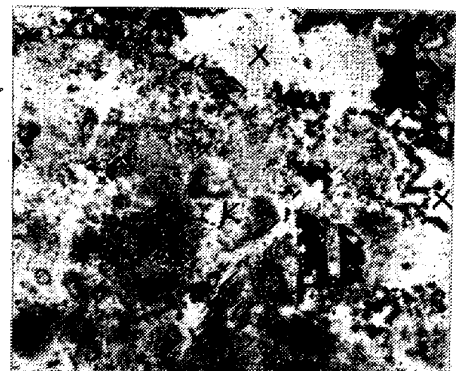
C = Cristobalite
X = Void

Fig. 4. ×100 (4/5)

(イ) シャフト下段 (8段)

炉壁中央部分は組織の約 70% は析出炭素および不透明物質で充填され、透明部分は煉瓦組織の痕跡は認められるがほとんど glass, kaliophilite に変化し原組織の空隙部には zincite (多量), β-Al₂O₃ (少量) の結晶が出ている。

この部分の煉瓦亀裂面には多量の黄緑色 zincite 結晶群が晶出しているがこれは真比重 5.53, igloss 0.31%, Al₂O₃ 0.70% および ZnO 96.89% であつた。(Fig. 5 Fig. 6 参照)



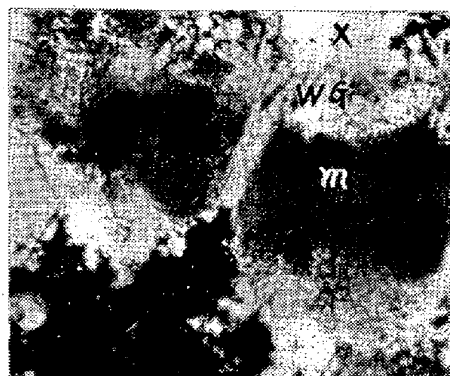
K = Kaliophilite
X = Void

Fig. 5. ×100 (4/5)



Z = Zincite
X = Void

Fig. 6. ×100 (4/5)



Wg = Garnet
m = Mullite
X = Void

Fig. 8. ×100 (4/5)

(イ) 炉腹部および朝顔部

炉内面は組織の半分が沈積炭素，含鉄化合物によつて占められている。透明部分は garnet 属($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SiO}_2$) および少量の Anorthite ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$) よりなり他に CaCO_3 , K_2CO_3 などが存在している。

中央部ではその 60% が沈積炭素その他で占められ透明部分では原組織が残り mullite 微晶が主体でそれに少量の残留石英が散在している。また組織の空隙部のところどころに zincite, kaliophilite が見られる。

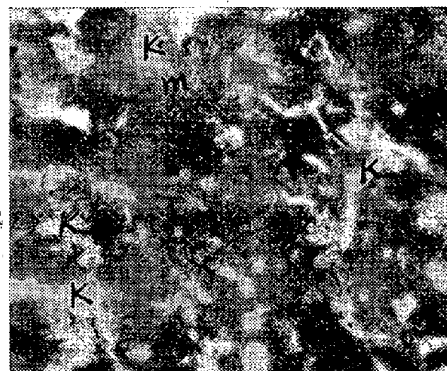
(Fig. 7, Fig. 8 参照)

(ロ) 炉底部

炉底部の上部は外観煉瓦であるが黒鉛，金属鉄，酸化鉄などの小粒を含んでいる。組織は全般的に mullite 微晶および針状結晶がよく発達して処々にガラス化が進んで glass のみよりなる部分がある。

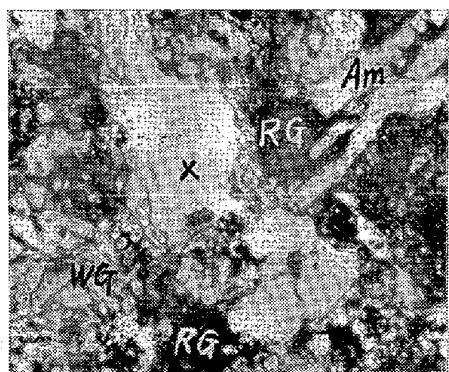
さらに下に下ると煉瓦のみで mullite 微晶が主体で相当量の kaliophilite, と少量の酸化鉄が見られる。

(Fig. 9, Fig. 10 参照)



K = Kaliophilite
m = Mullite

Fig. 9. ×100 (4/5)



An = Anorthite
Rg = Garnet
Wg = Garnet
X = Void

Fig. 7. ×100 (4/5)



G = Glass
m = Mullite
M = Metal

Fig. 10. ×100 (4/5)

VI. 考 察

以上の結果より見るに、煉瓦組織は炉内からの flux 成分の侵入がほとんどない場合でも変化を来し mullite 結晶は発達し glass 量の増加が見られるが、さらにアルカリなどの作用があると極度にガラス化が進み煉瓦組織の熔融現象が進むことが考えられる。

C, Zn, Pb などの析出した部分では組織の空隙部に沈積の多いことより組織の気孔空隙部を通つてガス体が侵入して来たことを示すものである。

つぎにシャフト部における異状膨脹について考察するとその主な原因は炉壁中央部の C, Zn, Pb などの集中的沈積現象であり, CO, KCl, NaCl, Zn, Pb などの気体が煉瓦の目地や空隙部から煉瓦組織内に侵入し CO は 400~700°C の範囲の部分で炭素を析出し, KCl, NaCl などは比較的高温部 (800~1400°C) で煉瓦と反応してアルカリ含有鉱物に変化しさらに Zn は 400~900°C の範囲で析出すると考へられる。したがつて Zn と C は同位置に集中することになりまた酸化鉄と同様 Zn は炭素析出の触媒作用をおこなうため一層沈積作用が助長されるもので、この部分の煉瓦組織が極端な崩壊現象を呈して異状膨脹をすることが理解できる。

またこのような異状膨脹が炉壁中央部で発生するためその部より内面および外周部の煉瓦積との間に断層状の亀裂が生じて一層大きな空隙ができてますますガスの侵入を助長することになる。このことは高 Pb 部が高 Zn 部の直上に存在することによつても認められることで Pb, Zn の凝固点の順に沈積がおこなわれている。さらにこの断層状変質部の温度が煉瓦組織の変質限界温度を示していると考えられる。

つぎに煉瓦表面はアルカリなどの作用によつて熔損が進んでゆくが次第にアルカリ化合物の析出部が炉壁中央部へ漸次移動し遂には炭素や亜鉛などの析出部まで滲透するようになる。したがつて炭素・亜鉛などの析出による組織崩壊がアルカリの侵入を一層容易にして効果を助長し合う結果となることが想像される。

しかしながら炉壁煉瓦の侵蝕が進んである限度に達すれば炉壁巾が薄くなり冷却効果とバランスするため前述のガス成分の析出温度あるいは反応温度範囲が非常に狭められるため炉壁侵蝕作用は急激に緩慢になりほとんど侵蝕がおこなわれなくなるものとする。したがつて炉

壁がある原因によつて損傷し壁巾が薄くなつた場合炉壁中央部の膨脹現象は非常に少いか全く見られず、このため炉円周の壁巾が一様でなければ膨脹現象も一様でなく炉体は次第に傾斜して操業上多くの困難なことが発生してくる。第五高炉が約 3° かたむいたのもこのためと考えられる。

V. 今後の対策

以上の考察よりシャフト上部は比較的低温で化学反応よりも物理的摩耗が侵蝕の主体と考えられるが、中段以下では温度にともなう化学変化がその主体と考えられる。したがつて今後の対策として以下のことが必要である。

(1) 使用煉瓦の性質

- (イ) 耐火度および荷重軟化点の高いこと。
- (ロ) 気孔率および通気度の低いこと。
- (ハ) 酸化鉄の少ないこと。
- (ニ) 加熱による容積変化の少ないこと。
- (ホ) 耐摩耗性の良好なこと。
- (ヘ) 型状寸法の正しいこと。

(2) シャフト部冷却の効果を上げるため冷却盤を多数使用すること。

(3) 現在、当所鉄皮式熔鋳炉ではシャフト上部煉瓦受構造を有しているが、これを使用することはかなり効果的であると考えられる。

(4) したがつて鉄皮式構造が望ましい。

(5) 装入原料中のアルカリ, Zn, Pb などの極力少ないものを使用すべきで、とくに焼結原料である硫酸滓の使用には十分注意する必要がある。

第五高炉の場合、一代の操業時間に Zn として 1060 t 装入された。

(6) 鋳物鉄, 製鋼鉄を短時間でしばしば切替えることは炉壁温度の変動範囲を増加することになるので望ましくない。(昭. 33—5月寄稿)