

Ordinary bricks ←— Scrap blended bricks
Photo 1. Bricks after service at tap side.
(Scrap ratio of scrap blended bricks; 30%)

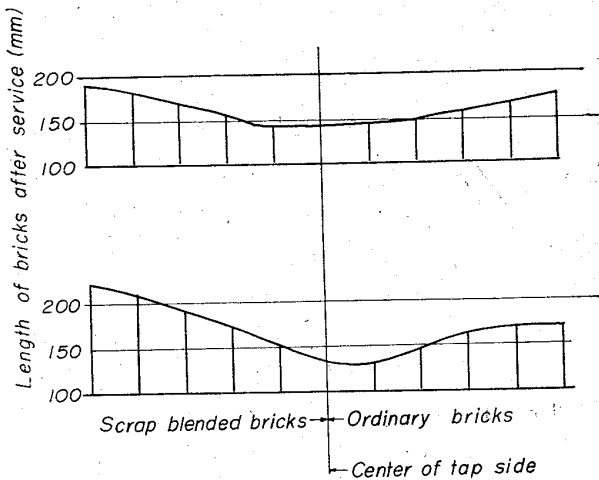


Fig. 2. Length of scrap blended bricks after service comparing that of ordinary bricks.
(Scrap ratio: 40%)

Table 2. Test results of scrap blended tar dolomite bricks.

Test No.	Scrap ratio (%) of test bricks	Test place*	Lining life	Comparison with ordinary bricks
1	20	① ②	574	± 0
2		② ③	623	± 0
3	30	③	518	+10~20 mm
4		④	610	+10~20 mm
5	40	⑤	552	+15~25 mm

* Cf. Fig. 1.

Fig. 2 に示すとおり、スクラップ配合煉瓦の方が 15~25 mm 残存量が多く、耐食性に優れていることが確認された。

以上の試験結果をまとめると Table 2 のとおりである。

以上のように、スクラップ配合煉瓦は通常の煉瓦と同等あるいは、配合率を増すとともに耐溶損性に優れるという結果を得たが、これを Table 1 に示した煉瓦の性

質と比べてみると、配合率が高くなるにしたがい煉瓦の Ig. loss が増加していることと関連があるように考えられる。すなわち、煉瓦中の炭素が増加し、高炭素質化した煉瓦²⁾と同様な効果が得られたのではないかと想像される。

5. 結 言

転炉内張り煉瓦の原価低減の一方策として、使用後のタールドロマイト煉瓦スクラップを回収し、これを新しいタールドロマイト煉瓦製造の際に再配合して使用することを検討した。スクラップ配合率を 20% から 40% まで増量し、使用場所も炉底部、湯溜り部から炉腹部、絞り部へと逐次溶損のはげしい箇所へと使用した。その結果、スクラップ配合煉瓦は通常の煉瓦と同等、あるいは耐食性に優れているということが判明し、現在通常操業として、このスクラップ配合煉瓦を使用している。

文 献

- 1) 佐伯, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 460
- 2) 大庭, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 725

669.133.4:546.21.06:669.041.22
:541.136.24

(67) 酸素濃淡電池による平炉炉内ガス中の酸素分圧連続測定について

東京大学工学部

工博 松下幸雄・工博 後藤和弘
日本鋼管, 川崎製鉄所 長 昭二
五十部賢次郎・楯 昌久・○笹生宏明

On the Continuous Measurement of Oxygen Pressure in Atmosphere Gas of an Open Hearth Furnace by the Oxygen Concentration Cell.

Dr. Yukio MATSUSHITA, Dr. Kazuhiro GOTŌ, Akiji CHŌ, Kenjiro ISOBE, Masahisa TATE and Hiroaki SASAO.

1. 緒 言

平炉炉内雰囲気中の酸素ガスを含む酸化性ガスは、平炉の溶解・精錬期における諸反応に大きな影響を示すものである。また熱経済面においても燃焼管理上炉内ガス組成の操業管理は、不可欠なことである。そこで平炉炉内雰囲気調整を目的にして、酸素濃淡電池を作成し、平炉炉内雰囲気ガス中の酸素分圧を連続的に測定したので報告する。

2. 平炉炉内雰囲気組成管理の必要性

Fig. 1 は鋼滓中の塩基度 ($V = \%CaO/\%SiO$) と全酸化鉄含有量 (T. Fe) の関係を示すが、これらの間には相当はつきりした関係が見られ、実際の平炉自然脱炭時における [Mn] = 0.15~0.20%, 温度 1630~1640°C なる条件下で調査した結果では、[C] 含有量が異なると V と (T. Fe) の関係は異なっている。これは鋼浴成分の管理および鋼滓成分の管理などを行なう場合に、塩基度だけを管理したとしても (T. Fe) 含有量を一義的に決定することはむずかしいことを示している。

Fig. 2 は鋼浴中の [C] と鋼滓中の (T. Fe) および炉内ガス組成との関係におよぼす空燃比 (Air Ratio Nm³/

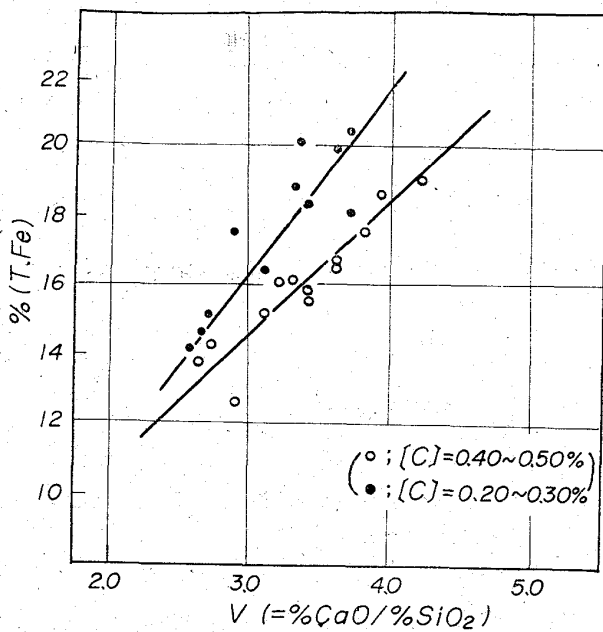


Fig. 1. Relationship between % (T.Fe) and basicity (V) in slag.

kg) の影響を示すものであるが、空燃比の鋼滓成分 (T.Fe) に与える影響は特に鋼浴 [C] が 0.40% 以下の時期に著しく、鋼浴中の [C] の低下にともなつて増加の傾向を示している。これは [C]=0.40% 程度で空燃比を減少させれば、鋼滓中の (T.Fe) の増加をおさえて精錬を進めることが可能であることを示しており、一方炉内ガス組成 (O₂, CO) については、空燃比によつて同一ガス組成になる鋼浴 [C] が異なつてゐることを示している。これはまた鋼滓による鋼浴の酸化度を考える上で重要なことを示している。

以上 2~3 の例で述べたことからわかるように、平炉炉内雰囲気中のガス組成特に酸素分圧の連続的な制御は、鋼滓の塩基度などの制御と合わせ実施すれば、自然脱炭時の鋼浴および鋼滓中の酸化度調整方法として望ましい方法と考えられる。以上の考えのもとに、固体電解質である ZrO₂·CaO を用いた酸素濃淡電池を製作し、平炉炉内雰囲気中の酸素分圧連続測定を実施した。

3. 酸素分圧測定原理

酸素分圧の測定はすでに発表されてゐること (1)~(8), 500°C 以上の高温にて酸素アニオン電導体となる固体電解質 ZrO₂·CaO を用いた下記のごとき濃淡電池の起電力を測定することによつて可能になる。

標準電極 ; P_t | Ni+NiO | ZrO₂·CaO | P_t ; 高温ガス極
ここで測定される平衡可逆起電力 E は下式で示される。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}(\text{標準極})}{P_{O_2}^{1/2}(\text{高温ガス極})}$$

R はガス恒数, T は絶対温度, n は O⁻² イオン電価, F はファラデー恒数, P_{O₂} は酸素分圧である。ところで標準極の酸素分圧は Ni(S) + 1/2 O₂(g) = NiO(S) という化学反応平衡により温度がきまれば一定になる。故に電池の温度と起電力を測定すれば高温ガス中の酸素分圧を求めることができる。なお高温ガス極には P_t 線を用

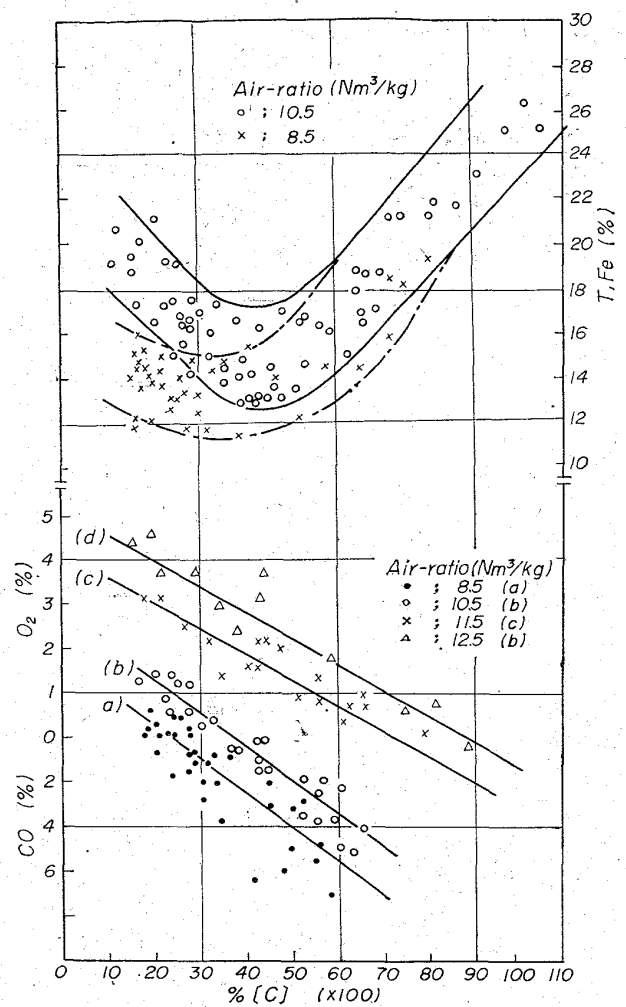


Fig. 2. Relationship among % (T.Fe) in slag, % CO-O₂ in the atmosphere and % [C] in bath.

いてるので、この P_t 線の電子電導性を無にするようなガス成分でなければ、いかなるガスを高温ガス極に流しても酸素分圧は測定できる。

4. 実験方法

4.1 酸素濃淡電池の構成

電池構成は Fig. 3 に示すように、固体電解質 ZrO₂·CaO の一端閉管中に Ni と NiO 粉末を混合し、P_t 線を電極として装入する。管の上部は Ni·NiO の保護のため Al₂O₃ 粉末を充填する。一方ガス極は ZrO₂·CaO 管の外側先端部に P_t 線を巻き測定極とする。この電池部は電気炉内に装入され、その電気炉は熱電対にて温度測定されて自動温度制御が行なわれる。

4.2 酸素濃淡電池の較正試験

窒素ガス (窒素ボンベ使用) と空気 (圧縮空気) とを用いて空気-窒素混合気体を作り、これを用いて酸素含有量-起電力特性、温度-起電力特性、起電力安定性などを試験した。

4.3 炉内雰囲気ガス中の酸素分圧測定

平炉炉内雰囲気ガス中の酸素分圧測定方法の大略は Fig. 4 に示してある。この実際測定は塩基性 150 t 固定式平炉のポート部炉内 300 mm (この位置は炉壁より 200

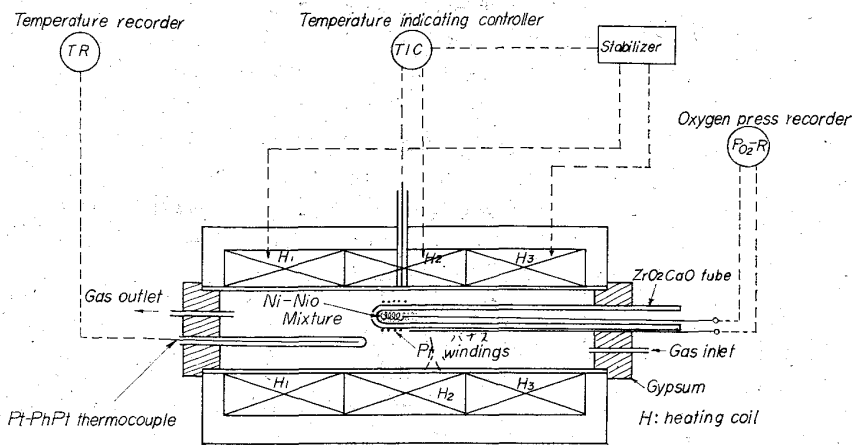


Fig. 3. Schematic diagram of the oxygen gauge.

mm 以上の深さでは、浸入空気の影響がないことを確認し、炉壁より 300 mm とした) の位置より雰囲気ガスをガス吸引、ダスト除去機能を持つヘイズ式ガス採取装置を用いてサンプリングし、さらにガス量調整のための簡単なバブリング器を通して、酸素分圧計の入っている電気炉の中に送りこみ、酸素分圧を連続測定した。

5. 測定結果および考察

5.1 温度-起電力特性

酸素分圧一定のガスでは、起電力は温度上昇とともに低下する。この実測値と理論起電力値とを比較してみると、その結果は、固体 NiO の標準生成自由エネルギーの誤差範囲 $\pm 1\%$ 以内で一致している。

5.2 酸素含有量-起電力特性

空気-窒素混合気体を用いヘンペル分析により $\%O_2$ を求めたのであるが、この結果を理論起電力値と比較してみると固体 NiO の標準生成自由エネルギーの誤差範囲 $\pm 1\%$ 以内で一致する。

5.3 起電力の安定性

電池温度を $970 \pm 3^\circ C$ に制御し、測定ガスに空気を通して約 5hr 電池起電力の安定性を試験した結果では、 $\pm 2.5mV$ 以内であり酸素分圧測定上にはほとんど問題ない。

5.4 酸素分圧変動に対する応答性

酸素分圧変動に対する応答性は、時定数で 1~2 sec 以内できわめて速い。

5.5 電池の寿命

現在までの実験では、連続使用する場合で 3~4 日間、間歇使用する場合で 10~15 回 (1 回の使用が約 2hr) 程度であることを確認している。

5.6 平炉炉内雰囲気ガス中の酸素分圧

平炉操業時の精錬末期において測定した雰囲気ガス中の酸素分圧記録チャートの 1 例を Fig. 5 に示す。ここで No. 1 バーナ使用時の酸素分圧値は、炉内雰囲気ガス中の酸素分圧値を示し、No. 2 バーナ使用時の酸素分圧値は、No. 2 バーナ燃焼用二次空気中の酸素分圧値を示している。また、記録チャート上で No. 2 バーナから No. 1 バーナ切替後に指示が下つているが、これは燃料重油弁が遮断するとき弁とバーナ口との配管内に残存する重油が不完全燃焼するためと考えられる。なお、現在の装置でのサンプリングガス検出遅れ (採取経路内での遅れ) は約 60 sec である。

6. 結 言

平炉炉内雰囲気調整を目的に、プロセス (工業) 用として実用できる固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用した酸素濃淡電池の酸素分圧連続測定装置 (酸素分圧計) を製作し、さらに本機器の安定性、応答性、寿命などについて試験した。その結果、本機器がプロセス用として十分な性能を有する機器であることを確認した。

また、本機器を平炉炉内雰囲気ガス中の酸素分圧連続測定に使用して、本機器が平炉炉内の自然脱炭時の鋼浴、鋼滓の酸化度、炉内脱酸時の反応速度など調整のための

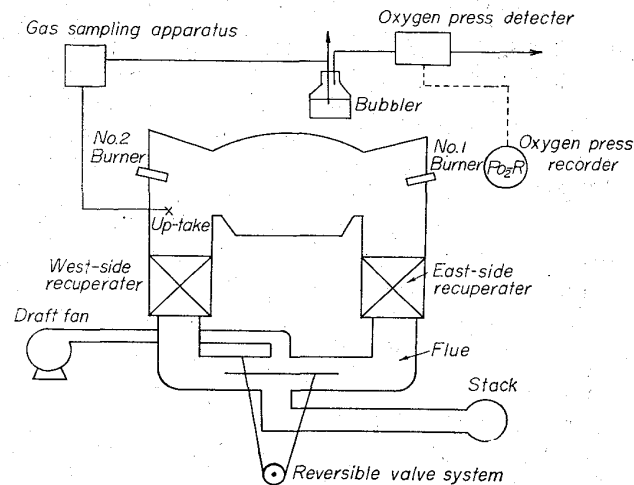


Fig. 4. Schematic diagram of experimental set-up.

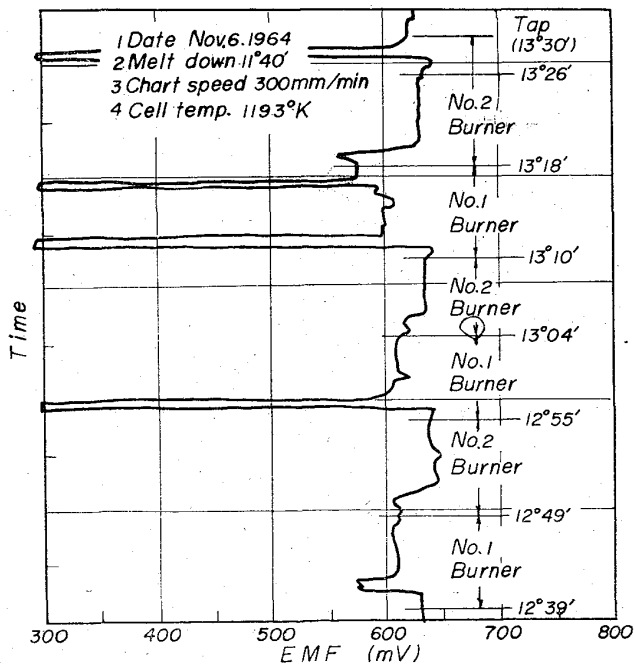


Fig. 5. Record of oxygen pressure in the atmosphere gas of an open hearth furnace.

炉内雰囲気制御に使用できる可能性も確認した。

文 献

- 1) 後藤, George R. St. PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873
- 2) 後藤, George R. St. PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1760
- 3) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 1436
- 4) 呉, 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50(1964) 3, p. 470
- 5) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1818; 50 (1964) 11, p. 1821; 51 (1965) 10, p. 1825
- 6) Y. MATSUSHITA and K. GOTÔ: Tetsu-to-Hagané Overseas, 4 (1964) 2 (June), p. 129
- 7) Y. MATSUSHITA and K. GOTÔ: J. Faculty of Engineering University of Tokyo(B), 27(1964), p. 217
- 8) Y. MATSUSHITA and K. GOTÔ: Symposium on Thermodynamics by International Atomic Energy Agency at Wien, Austria, (1965), July 22~27

669.183.4: 669.046.52
: 661.842.22

(68) 平炉における前装入媒溶剤に関する検討

八幡製鉄, 八幡製造所

下郷良雄・中川 一・○森田英臣
吉井 等・縄田義訓・加賀谷武三郎
Study on the Flux for Open Hearth Furnace.
Yoshio SHIMOGO, Hajime NAKAGAWA,
Hideomi MORITA, Hitoshi YOSHII,
Yoshinori NAWATA and Takesaburo KAGAYA.

1. 緒 言

八幡製鉄所の平炉工場において使用されている前装入媒溶剤は昭和 27 年頃を境として生石灰から石灰石に切替えられた。これは石灰石の分解によつて引き起されるライムボイルによつて酸化剤として使用される鉄鉱石が節約されること、および鋼浴の攪拌、伝熱が助長されることを狙つたものであつた²⁾。しかしながらその後酸素製鋼法が導入され、さらにその使用法も溶解期、精錬期の直接吹精が主体となつた今日においては上述の効果をライムボイルに依存する必要はなくなつたと考えられる。また前装入石灰石はその分解に際し多量の分解熱を吸収し、さらにライムボイルによるフラッシュスラグへの粒鉄損失の増加という不利益も考えられる。したがつて前装入媒溶剤を石灰石より生石灰に変更することにより上述の不利益を避け、かつ酸化剤として使用する鉄鉱石量を増加して歩留を向上させ、総合的なコスト切下げをはかることを目的として試験を実施し、良好な結果を得たので報告する。

2. 試験方法

2.1 試験ヒート

2.1.1 試験炉および対象鋼種

試験炉は固定式塩基性 120 t 平炉 (良塊 128 t, 重油専焼) で、対象鋼種は No. 2~3 系セミキルド鋼である。

2.1.2 試験条件

試験ヒートの装入条件は Table 1 に示した。生石灰法の前装入生石灰量は石灰石法の前装入石灰石量の 1/2 とし、前装入鉄鉱石量は一定とした。溶銑配合率は 50% (第 1 次試験) および 60% (第 2 次試験) で、生石灰法と石灰石法を交互に実施した。

2.1.3 調査項目

調査は作業成績およびスラグ組成についておこなつた。スラグ組成の変化については一部のヒートを溶銑注入後より 30 min 間隔でスラグ試料を採取し分析した。

2.2 高溶銑操業ヒート

第 1 次および第 2 次試験の結果が良好であつたので、その後通常ヒートで比較試験を続行した。昨年 7 月以降高溶銑操業に移行したので、溶銑配合率 95% 程度の高溶銑操業における比較をおこなつた。試験方法は前装入鉄鉱石量を規定しなかつたことを除き、第 1 次試験および第 2 次試験に準じて実施した。

3. 試験結果

試験の実施に当つては上記以外の作業条件は極力一定化するように努めた。結果は Table 2 に一括して示す。

4. 考 察

4.1 精錬作業におよぼす影響

生石灰法は石灰石法に比較して吸熱反応であるライムボイルがないため昇熱が良好で、溶落時の温度、[C] ともに高く、以後の精錬作業が容易である。

4.2 製鋼時間

試験ヒートの場合生石灰法は石灰石法に比較して昇熱が良好で後溶解時間が短縮し、酸素原単位も若干低い。しかし溶落時の[C]が高いため精錬時間が若干延長しており、製鋼時間の短縮量は少なくなつてゐる。

高溶銑操業ヒートの場合生石灰法は石灰石法より後溶解時間、製鋼時間も若干長い。これは前装入鉄鉱石量が多く、かつ酸素原単位が低いので、酸素使用量を補正すれば差はない。

4.3 熱量原単位

試験ヒートの場合生石灰法は石灰石法より熱量原単位が低く、吸熱反応の減少が熱的に有利に作用したことを示している。

Table 1. Condition of experiments.

Experiment	Flux	Hot metal ratio (%)	Cold pig ratio (%)	Charge ore (t/heat)	Charge flux (t/heat)	
					Burnt lime	Lime stone
First experiment	Burnt lime	50	25	3	3	0
	Lime stone	50	25	3	0	6
Second experiment	Burnt lime	60	15	5	3	0
	Lime stone	60	15	5	0	6
High hot metal practice	Burnt lime	95	0	—	3	0
	Lime stone	95	0	—	0	6