

討2

試験高炉内の物質同定および酸素分圧測定

東大生研 ○ 桑野 芳一 鈴木 吉哉 館 充
 千葉工大 ○ 雀部 実 千葉工大 院 小林 啓

緒 言 ; 著者らは、イメージスコープならびにオプティカルファイバーさらには酸素濃淡電池などを使用して、試験高炉内の観察¹⁾、测温²⁾、固体融体の物質同定³⁾、酸素分圧の直接測定を行って、高温域の挙動について有益な知見を得た。またこの過程で同域内の気相中に存在する原子種や分子種のスペクトル分析が可能であることが見出された。以下はこの知見にもとづく実験結果の報告である。

1. 気相中原子種のスペクトル分析

1.1 装置、方法、調査項目

1) 装置

Fig.1 は測定に使用した装置のフローシートである。この系は ① 電気炉、② オプティカルファイバーを収納した水冷プローブ、③ 2色温度計、④ 回折格子分光器、⑤ 熱電温度記録計 から構成されている。

Fig.2 はオプティカルファイバーの構造である。ファイバーはコアが純石英で、径が 200 ミクロン、長さ 20 m の素線を 95 芯を束ねたもので、端面はいずれも鏡面仕上げしている。とくに検出端には径 4 mm、長さ 30 mm の透明石英ロッドが装着できるようにになっている。

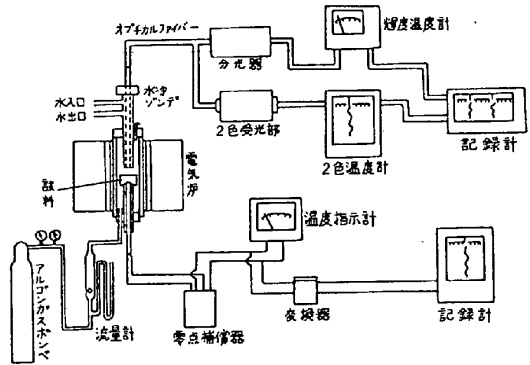


Fig.1 測定系の構成

2) 方法

100 メッシュ以下に粉砕した試料を 5 グラム秤量し、これを磁製ポートに入れ、所定温度に加熱された電気炉の中央部に挿入する。試料が所定温度に到達したらただちに測定を開始する。

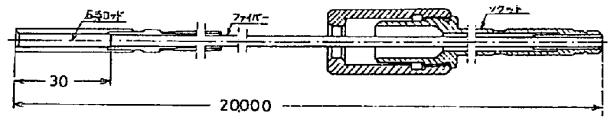


Fig.2 测温用オプティカルファイバー

3) 項目

調査は ① 試作したオプティカルファイバーの分光特性、② プローブの冷却効果、③ コークスと鉍石のスペクトル分析、④ 解体試料についてナトリウム、カリウムなどのスペクトル分析を行う。

1.2 結果と考察

1) オプティカルファイバーの分光特性

Fig.3 は使用した石英ファイバーの近紫外から可視域にかけての分光特性を示したものである。250 nm の波長は透過率が 2.0 % で、この帯域での使用は不可能である。280 nm の波長の場合は透過率が約 6.0 %、300 nm の波長の場合は透過率が約 20 % である。検出器および増幅器に優れた特性のものを使用すれば 280 nm の波長から測定が可能である。

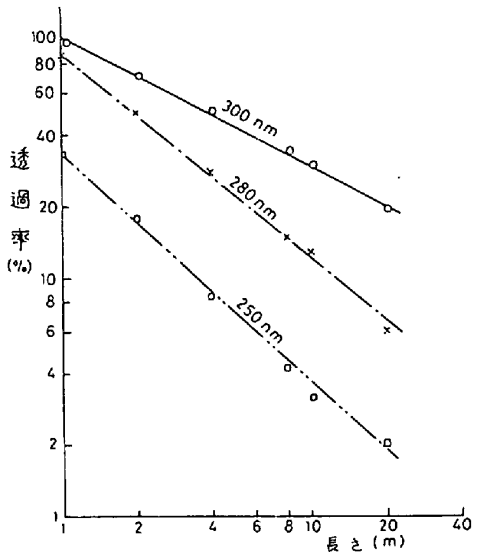


Fig.3 オプティカルファイバーの分光特性

2) 水冷プローブの冷却効果

プローブの冷却効果を調べるため、あらかじめ 1250 °C、1500 °C に加熱した試料にプローブを近づけ、その距離を変えて温度低下を測定した。Fig.4 は 1250 °C の場合の測定結果である。

黒鉛および焼結鈦の温度は距離ゼロで180℃、200℃と大きく低下するが、この低下は20mm離れた位置では20℃、26℃に激減する。1500℃の場合は当然大きくなるが20mmの距離でそれぞれ36℃、46℃であつた。なお以下の測定では石英ロッドの臨界角(12°)を考慮して、距離を100mmにした。

3) コークスと焼結鈦のスペクトル

Fig.5 a, b は試験高炉第26次操業に使用したコークスおよび焼結鈦の装入前と、炉内から採取したコークスについて、前述の1.1の要領で測定したスペクトルの一例である。図aはコークスおよび焼結鈦を1450℃に加熱したときのスペクトル分布である。両者ともにブロードな形をしており、焼結鈦がより強くブロード化している。図bは試験高炉の羽口先から採取したコークスのスペクトル分析の一例である。装入前のスペクトルと比較するとブロード化が強まり、焼結鈦の特性に近づく。したがって試料表面のスペクトル分析からコークスと焼結鈦を同定することは困難である。しかし装入前、あるいは炉内試料のいずれにも(588.99、589.56nmと766.46、769.88nm)のスペクトルが認められる。前者の2つはナトリウム、後者の2つはカリウムである。炉内試料については吸収スペクトルの強度が著しく強まっている。したがってこの2つの波長の吸収スペクトルの強度を測定すれば、気相中のナトリウムおよびカリウムの分析が可能である。

4) 炉内試料についての応用

Fig.6 は試験高炉第27次操業の解体時の炉内各レベルから採取した試料について、ナトリウム、カリウムの吸収スペクトル強度を測定したものである。これからわかるようにナトリウム(588.99、589.65nm)、カリウム(766.46、769.88nm)はシャフト上段から中段付近で急速にコークスに吸着され、以後ベリー付近でmax.に達した後ボツシユから羽口レベルにかけて激減している。ペレットの場合はシャフト上段からボツシユにかけて単調に増加し、それ以下のレベルで急減する。

5) 結論

- (1) オプティカルファイバーを利用することによつて、高炉内の気相中のスペクトル分析が可能と思われる。
- (2) 分析波長域を紫外域から赤外域に拡大することができれば、より有益な情報が得られるであろう。
- (3) 定量化を行うために検量線の作成方法を確立する必要がある。
- (4) いずれにしても、高炉内のような汚れた雰囲気から良質の光情報を取り出すためにプローブの開発に力をそそぐ必要がある。

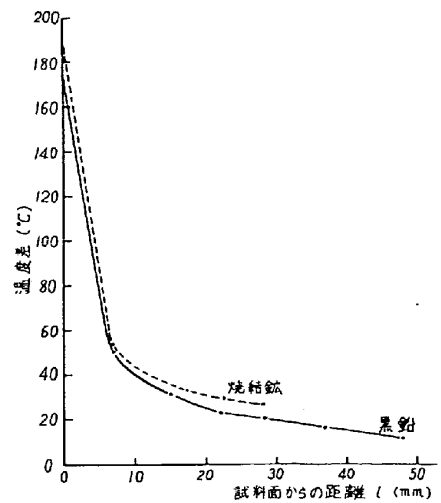


Fig.4 試料温度におよぼす水冷ゾーンの影響

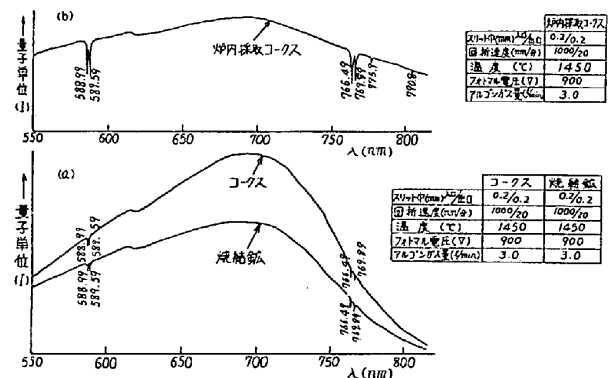


Fig.5 放射エネルギー波長分布

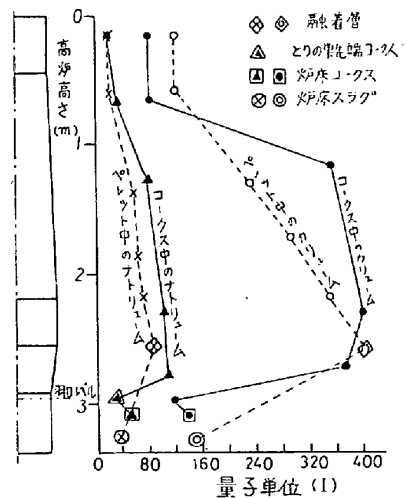


Fig.6 原子スペクトルによるNa、Kの定性分析

2. 酸素分圧測定

測定方法についてはすでに報告した⁴⁾ので概略にとどめ、本報は主として測定された酸素分圧の意味するところを考察する。

2.1 測定方法

試験高炉内の酸素分圧を測定するために使用したプローブを Fig.7 に示す。酸素の検出には酸素濃淡電池を用いた。酸素濃淡電池の固体電解質は、 ZrO_2-CaO あるいは ZrO_2-MgO である。基準酸素分圧は Ni と NiO の平衡酸素分圧を用いた。試験高炉内での測定位置は、シャフト中段から下段にかけて3レベル、ベリーおよびボツシュで各1レベルである。それぞれのレベル上で炉の直径方向に4点の測定点を設けた。酸素分圧を測定すると同時に、その測定点近傍の炉内ガスを採取し、これの CO , CO_2 , H_2 をガスクロマトグラフで分析した。

試験高炉内の酸素分圧は何によつて決まるのかを考察するために Fig.8 に示すような小型の充填層を作り、この中で酸素分圧を測定した。Fig.8 の 11には 試験高炉にて使用したものと同一の焼結鉍あるいはコークスの代用品としての活性炭が充填してある。充填層を支持する反応管は、内径 24 mm のムライト管である。この中に試料を充填したが、充填層の厚さは試験高炉内の鉍石層あるいはコークス層の一層の厚さと等しくなるようにした。充填層下部より $CO + CO_2$ ガスあるいは $N_2 + CO + CO_2$ ガスを流しながら、一定温度下での充填層上部の酸素分圧を連続的に測定した。酸素分圧の測定と同時に、入口側と出口側の CO および CO_2 濃度をガスクロマトグラフにて 10 分間隔で測定した。試験高炉内のガスのモル速度の平均値は約 $13 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であるが、充填層では装置の性能上の問題から最大 $8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

2.2 測定結果

試験高炉内の酸素分圧の測定結果の一例として、第 28 次操業 (1979 年夏) での焼結鉍操業時の測定結果を Fig.9 に示す。また、試験高炉中心部のたて方向の酸素分圧分布、充填層実験での測定結果、および想定される炉内化学反応の平衡酸素分圧を CO と CO_2 の分析値から計算し Fig.4 に示した。なお、Fig.10のたて軸は羽口を基準にした高さを炉内径平均値で割つた無次元高さとして示した。また、たて軸右のアルファベットは測定レベルの名称である。

充填層の測定では、温度が一定であるならば出口側のガスの CO ガス利用率 $\eta_{CO} (= CO_2 / (CO + CO_2))$ が決まると酸素分圧はガス流量によらず、鉍石充填層内および活性炭充填層内でそれぞれ一定の値として決めることができる、ということがわかった。また、試験高炉内のガスと充填層実験装置の出口側のガスの温度と η_{CO} が同じ値であると、両者内にある焼結鉍の還元率がほぼ一致することもわかった。このため、Fig.10に充填層内の酸素分圧を書き入れるに際しては、試験高炉内の各測定位置の温度と η_{CO} に等しい充填層の測定値を書き入れた。

Fig.10の太い実線が示しているように、試験高炉内の酸素分圧は炉の底

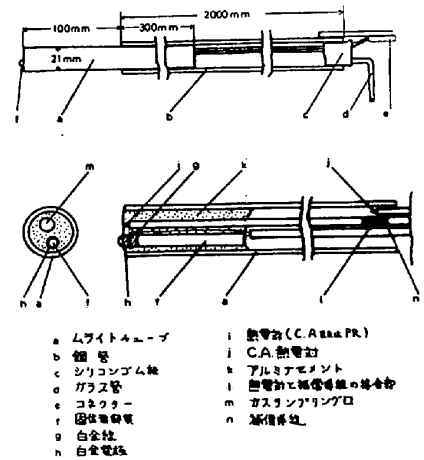


Fig.7 酸素プローブの構造

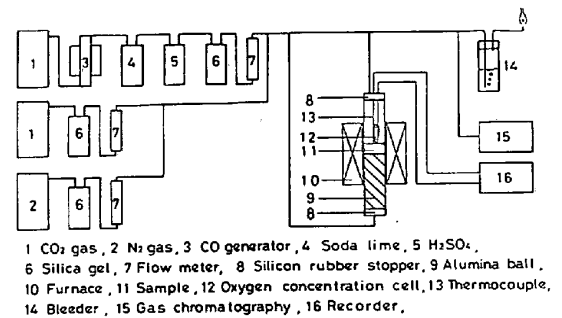


Fig.8 充填層実験装置

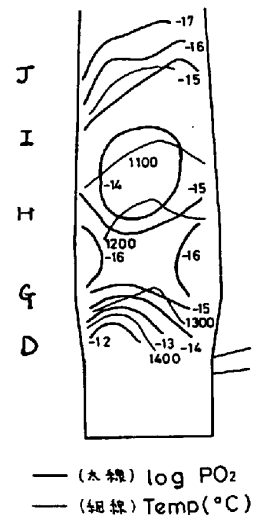


Fig.9 高炉内の酸素分圧および温度の分布

部から上方に向かつていつたん低下し、それから上方に行くにつれて上昇し、それから再度減少する、という傾向を示している。試験高炉内の測定酸素分圧と充填層内酸素分圧 (Fig.10の点線および一点鎖線) を比較すると、炉の下の方では活性炭充填層内の酸素分圧と、炉の上部では鉱石充填層内の酸素分圧と非常に良い一致を示した。

焼結鉱充填層内の酸素分圧は、鉱石が残存している状況では、FeとFeOの活量が1であるとして計算したFeとFeO間の酸素分圧よりやや高い値を示した。活性炭充填層内の酸素分圧は、ガス分析から求めたCOとCO₂の値を用いて計算したCOとCO₂間の平衡酸素分圧にほぼ一致した。

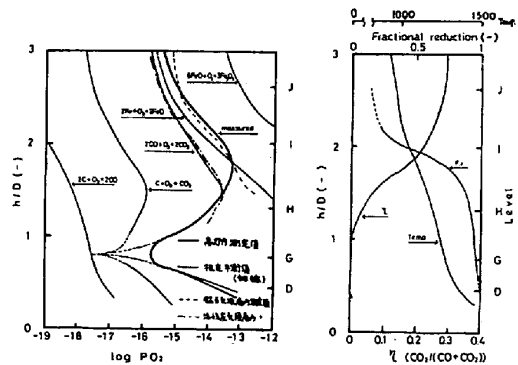


Fig.10 測定酸素分圧と各反応の平衡酸素分圧の比較

2.3 考察

n_{CO} および温度を同じとする、という条件下で、試験高炉内の測定酸素分圧と充填層内の測定酸素分圧を比較すると、両者の酸素分圧は一致することより、試験高炉内で測定された酸素分圧は高炉の炉内状況を示す信号である、と考える良い。

試験高炉内の酸素分圧は、おおよそ次のようなことで決められているものと推定される。

- 1) 炉の下方、すなわちレベルDからGにかけての測定酸素分圧は、COとCO₂間の平衡酸素分圧に一致したが、CとCOあるいはCとCO₂間の平衡酸素分圧には一致しない。すなわち、この間はブドア平衡にはなっていない。ただし、DからGに向うにしたがつてブドア平衡に近づく傾向を見せている。このDからGにかけての区間は、羽口付近で発生したCO₂がまだ微量残っているために酸素分圧がブドア平衡より高くなっているものと推定される。
- 2) GからHにかけて酸素分圧が上昇するが、この区間では1~7%の未還元鉱石が残っているため、この鉱石が還元されることによつてCO₂が増加するために酸素分圧が上昇するものと推定される。
- 3) HからIにかけては、鉱石が急激に還元しているところである。この区間はFig.9の $PO_2 = 10^{-14}$ atmの等圧線で囲まれた部分に対応している。この区間で還元率20%の鉱石は85%にまで還元される。還元反応が活発に生じているため、酸化鉄の還元反応の平衡酸素分圧に近くなっているものと推定される。
- 4) Iより上の部分でも還元反応は進行しているため酸素分圧は還元反応の平衡酸素分圧に近い。しかし、温度が低くなるので酸素分圧の値も小さくなってゆく。

文献 1) 桑野 他 試験高炉の内部の観察、鉄と鋼、61、4(1975)

2) 桑野 他 成型コークス使用に伴う炉況の変化、鉄と鋼、66、11(1980)、s-691

3) 桑野、館 鉄と鋼、63、11(1977)、s-485

4) 小林、雀部、館、桑野、鈴木：鉄と鋼、66、11(1980)、s-689