

© 1985 ISIJ

高炉スラグと溶銑中の酸素分圧の連続測定

技術報告

永田 和宏*・榎谷 暢男*²・浦田 邦芳*³
 松岡 正雄*³・後藤 和弘*⁴

 Continuous Measurement of Oxygen Pressures in Molten Slag and
 Pig Iron of Blast Furnaces

Kazuhiro NAGATA, Nobuo TSUCHIYA, Kuniyoshi URATA,
 Masao MATSUOKA and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

Oxygen sensors have been newly designed and tested for continuous measurements of oxygen potentials in pig iron and slag at blast furnaces in operation. The key points of constructions of the sensors are that 1) one-end closed tube of $ZrO_2 \cdot 9mol\% MgO$ is used as a solid electrolyte, 2) graphite tube is used as a mount of the electrolyte and also 3) as an electrode in contact with pig iron, and 4) air-Pt electrode is used as a reference electrode. The sensors were tested in the runner at the skimmer of the blast furnaces. Oxygen potentials have been reliably measured for 157 min during 3 taps for pig iron and 78 min for slag in maximum.

1. はじめに

ジルコニア系固体酸化物を電解質に用いた酸素センサーは、溶鋼中の酸素濃度を電池の起電力から迅速に決定できる。そのため、転炉出鋼後の脱炭工程や成分調整、連続鑄造機のタンディッシュ中の溶鋼の酸素濃度調整に多数用いられている。1982年1年間で約32万本の消耗型酸素センサーが使われ、なお年間6万本の割合で伸びている¹⁾。製銑現場では、まだオンラインで使われていないが、溶銑種での脱珪処理²⁾では脱珪剤調整に溶銑中の酸素濃度の迅速な測定が重要になろう。また、羽口からの石灰石吹き込みや酸化鉄吹き込みによる低シリコン操業³⁾、さらに溶融還元炉では、溶銑やスラグ中の酸素分圧と温度が反応を制御する上で重要な因子となろう。著者らは前報⁴⁾で、消耗型酸素センサーにより溶銑とスラグ中の P_{O_2} を測定し、高炉内反応との関係を報告した。前回の研究では1回の出銑に10数本の消耗型センサーが用いられたが、個々のセンサーによるばらつきを防ぐためには1本のセンサーで連続的に測定する方が望ましい。また現場でモニターに使う場合、コストの点でも有利である。

本研究では、長時間測定が可能な「長寿命酸素センサ

ー」を開発し、高炉操業現場で溶銑と溶融スラグ中の酸素分圧を連続して測定した。

2. 長寿命酸素センサーの問題点

溶銑中の酸素濃度の連続測定の研究は、1968年頃から実験室的規模で、1973年からは実操業で始まった⁵⁾。これらは転炉で銑鉄装入から出鋼までの酸素濃度をモニターした研究である。実験室的規模の実験ではいずれも炉底あるいは炉壁に固体電解質を埋め込んである。一方、実操業の精錬炉を用いた研究ではセンサーを炉壁に固定せず溶鋼に独立に挿入する方式がほとんどである。これは取り扱いを簡便にするためである。

これらの研究によると長寿命センサーには次の問題点があることがわかる。1) 固体電解質とその支持材のスラグに対する耐食性、2) 標準極物質の安定性、3) 固体電解質中の部分電子伝導性や気孔を通しての酸素ガスの漏れ、4) 高炉湯道中の溶銑やスラグの強い流れに耐え得る機械的強度が固体電解質やその支持材にあることである。

3. 長寿命酸素センサーの試作

Fig. 1 に長寿命酸素センサーの構造図を示す。それ

昭和59年4月本会講演大会にて発表 昭和59年3月6日受付 (Received Mar. 6, 1984)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Kawasaki Steel Corp., Research Laboratories)

*³ 山里エレクトロナイト(株) (Yamari-Electronite Co., Ltd.)

*⁴ 東京工業大学工学部 Ph. D., 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

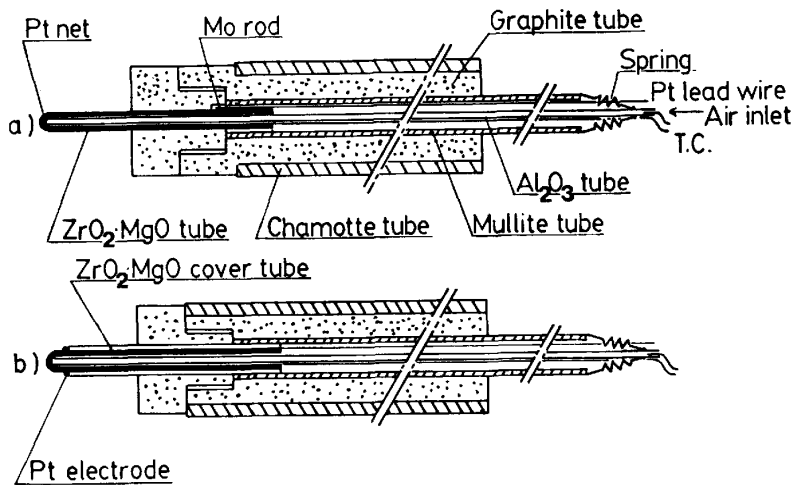


Fig. 1. Constructions of long-life sensors for pig iron (a) and slag (b).

ぞれ a) 溶銑用と b) スラグ用である。構造の要点を次に記す。

1) 固体電解質に密な ZrO₂·9 mol%MgO 焼結体一端閉管を用いる。その大きさは外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 100 mm である。

2) 支持材に外径 40 mm, 長さ 300 mm の黒鉛管を用いる。黒鉛管はシャモット管で覆い、熱風による燃焼を防ぐ。

3) 標準極には空気-白金極を用いる。

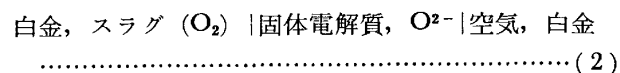
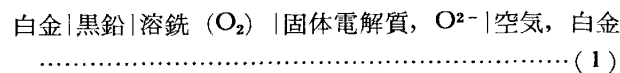
4) 溶銑との電気的接触には黒鉛管を用いる。

この他、黒鉛管と白金のリード線との接続部にモリブデン棒を埋め込み、白金が劣化するのを防止した。

スラグ用センサーでは固体電解質の先端に直径 0.5 mm の白金線を 2 回巻きスラグ側電極とした。その白金リード線が粒鉄の付着により断線するのを防ぐため、外径 13 mm, 内径 9 mm の ZrO₂·9 mol%MgO 管を一端閉管の外側に被せ、管壁のすきまに白金リード線を通した。

空気吹き込み用アルミナ管の先端には白金網を付け、電解質の内側にバネで押し付けた。白金網には Pt-Pt13%Rh 熱電対を溶接し、白金側を標準極のリード線に共用した。アルミナ管の大きさは外径 4 mm, 内径 2 mm で、その先端から約 10 mm の壁に孔を開け空気の流出口とした。この管の長さは 2 m である。これは空気送入手用ゴム管が溶銑やスラグの輻射熱で燃焼するのを防ぐためである。

電池の構造式は溶銑用センサーとスラグ用センサーでそれぞれ次のようになっている。



ここで (O₂) は溶銑あるいはスラグ中に溶解している酸素を意味する。

これらの電池の起電力は両極の P_{O₂} と温度により決まるが、溶銑の P_{O₂} は 10⁻¹⁴ atm 程度であり、このような低い P_{O₂} を測定する場合は固体電解質中の部分電子伝導の寄与を考慮しなければならない。それを考慮した式を次に示す⁶⁾。

$$P_{O_2} = [(P_e^{1/4} + P_{O_2, ref}^{1/4}) \exp(EF/RT) - P_e^{1/4}]^4 \dots (3)$$

ここで E は電池の起電力 (V), F はファラデー定数, R はガス定数, T は絶対温度である。P_{O₂, ref} は標準極の P_{O₂} で 0.21 atm である。P_e は部分電子伝導度パラメータ⁷⁾ で

$$P_e = \exp(-171300/T + 56.23) \dots (4)$$

で表される。(3)式はスラグ中の P_{O₂} の計算にも用いた。

4. 50 kg 溶解炉での長時間測定

50 kg 高周波溶解炉を用いて高炉から採取した銑鉄 35 kg とスラグ 2.6 kg を溶解し、長寿命酸素センサーによる P_{O₂} の連続測定を行つた。まず銑鉄を溶解し、溶銑用センサーを約 80 mm 浸漬して固定した。空気巻き込みによる溶銑の酸化を防止するため黒鉛粒を随時添加した。220 min 後にスラグを添加熔融し、スラグ用センサーを約 20 mm 浸漬して固定した。

両方のセンサーの起電力と温度を自動電圧記録計で記録した。測定中、消耗型酸素センサーを用いて溶銑とスラグ中の P_{O₂} を、それぞれスラグの添加直前と実験終了の 30 min 前に測定し、これらを長寿命酸素センサーの結果と比較した。

Fig. 2 に溶銑用とスラグ用長寿命酸素センサーで測定した電池の起電力と温度の連続測定結果を示す。温度は溶銑で 1450°C から 1600°C の間で変化させたが、

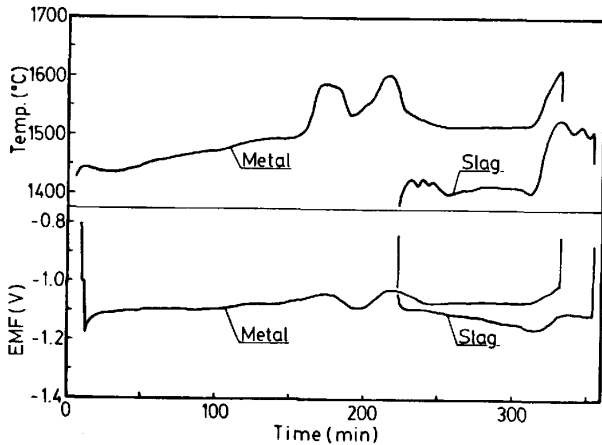


Fig. 2. Changes of E.M.F. and temperatures in pig iron and slag using 50 kg induction furnace.

起電力は温度の変化によく対応した。スラグは温度が最初 1400°C 程度だったので焼結状態であった。その後 1500°C に昇温し溶融状態とした。P_{O₂} は溶銑、スラグ共に約 5×10^{-14} atm で等しかった。これはスラグの P_{O₂} が溶銑より 1桁大きいという高炉現場の結果⁴⁾と大きく違う点である。また後出の Fig. 7 に示すように長寿命酸素センサーと消耗型センサーの結果は良く一致した。測定は作業時間の都合上 6 h で打ち切ったが、固体電解質の外見は両センサーとも異常が見られなかった。長寿命センサーは実験室の試験では溶銑で 5 h 以上、スラグで 2 h 以上使用し得ることがわかった。そこで次に実操業中の高炉現場で P_{O₂} の連続測定を行った。

5. 高炉鑄床での P_{O₂} の連続測定

実験は川崎製鉄(株)千葉製鉄所第 3 高炉と第 5 高炉で行った。センサーを長さ 3 m の鉄管に先端が約 0.3 m 出るように固定し、その鉄管を鉄製の台に固定した。溶銑用センサーは湯道のスキマーの後部にある湯道カバーの窓から溶銑に浸漬した。スラグ用センサーはスキマーの前部で浸漬したが、P_{O₂} が黒鉛の燃焼の影響を受ける可能性が考えられたので流れに向かって斜めに浸漬した。浸漬深さはいずれも約 0.1 m である。

リード線には補償銅線を組み込んだ 4 芯のゴム被覆ケーブルを用いた。電池の起電力は -1 V 以上発生するので、記録計へ入力する前に 1 V のバイアスをかけ起電力の変化を拡大して記録した。

出銑前にセンサーを設置し、湯道で予熱した。出銑後約 10 min、溶銑の流量が安定した時点で溶銑用センサーを溶銑に浸漬して測定を開始した。出銑中、溶銑面の高さは変動するので、随時センサーを上下してその浸漬深さが一定になるように調整した。つぎにスラグがスキマーから流出した後、約 10 min 後にスラグ用センサー

を浸漬した。そして、その出銑が止められた時点で両方のセンサーを引き上げた。ただし、次の出銑が同一出銑口から続けて行われる場合は、センサーをそのまま連続して使うことを試みた。その場合は、熱衝撃による破損を避けるため固体電解質が溶銑から出ないようにした。一方出銑止めの間は湯道のスラグが固まるので、スラグ用センサーをスラグ上に引き上げておいたが、再浸漬する時加熱されると熱衝撃で破損し、連続使用はできなかつた。

測定中、消耗型酸素センサーで時々 P_{O₂} を測定し、同時に化学分析用の溶銑とスラグのサンプリングを行った。

6. P_{O₂} の連続測定結果

Table 1 に長寿命酸素センサーの使用結果を示す。Fig. 1 a) に示した構造の溶銑用センサーは M5 から M12 までの 8 本ですべて連続測定に成功した。Fig. 3 には M5 から M11 までの P_{O₂} の測定結果を示す。P_{O₂} は出銑直後は低い徐徐に上昇して 10^{-14} atm 程度となる。溶銑温度は約 1500°C であるがスラグが流出すると少し上昇する傾向が見られた。Fig. 4 には連続して 3 回の出銑の間中測定した M12 の結果を示す。

M1 から M4 までは予備実験である。M1 と M2 は標準極に Cr-Cr₂O₃ 混合粉末 (重量比 1:9) を用いたもので、起電力は徐々に低下し安定しなかつた。M3 と M4 は溶銑との電気的接触にランタンクロマイト棒を用いたもので、溶銑に浸漬する際に熱衝撃で破損した。M10

Table 1. Life times of oxygen sensors for continuous measurements of P_{O₂} in pig iron and slag at blast furnaces.

Date	Sensor for pig iron			Sensor for slag		
	No.	Life time	note	No.	Life time	note
'80. 7.11*		min		S2	10 min	
'81. 4.17				S3	32	1 tap
'83. 2.10				S5	21	1 tap
'83. 6. 3	M5	83	1 tap	S7	15	
	M6	82	1 tap			
'83. 9.29	M7	55	1 tap	S11	44	1 tap
	M8	118	1 tap	S12	22	
				S13	8	
				S14	5	
				S15	10	
'83. 9.30	M9	119	1 tap	S16	78	1 tap
	M10	79	2 taps	S17	8	
	M11	54	0.5 tap	S18	74	1 tap
'83.10.26	M12	157	3 taps	S19	10	
				S20	14	
				S21	10	
				S22	21	

* This was tested at No. 3 Blast furnace and the other were at No. 5 BF in Chiba Works of Kawasaki Steel Corp.

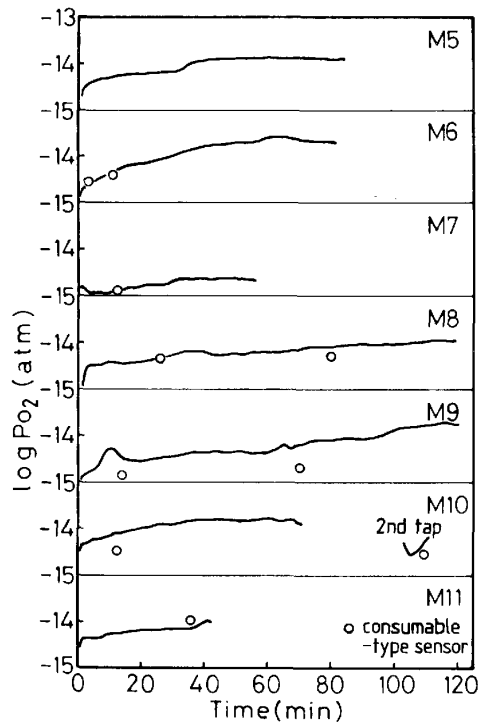


Fig. 3. P_{O_2} in pig iron continuously measured at No. 5 B.F..

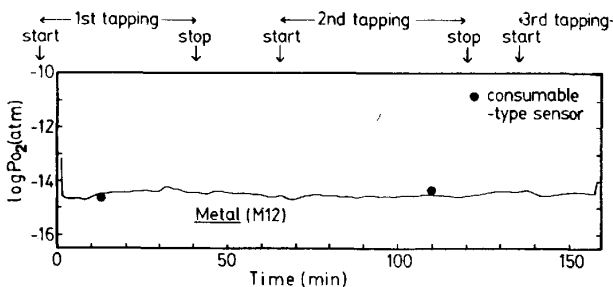


Fig. 4. P_{O_2} in pig iron continuously measured during 3 taps at No. 5 B.F..

では 1 回目の出鉄止めの後、センサーを溶銑面上に引き上げておいたために固体電解質にひびが入り、2 回目の出鉄では数分で測定不可能になった。

スラグ用長寿命酸素センサーは Fig. 1 b) に示す構造のものを S 3 から S 22 まで 20 本試作し、そのうち 16 本が 5 min から 78 min 間連続して測定できた。

Fig. 5 にスラグ中の P_{O_2} と温度の測定結果を示した。スラグの温度は約 1500°C で溶銑とほとんど同じである。温度は徐々に上昇し、それに応じて P_{O_2} も漸増している。Fig. 6 には比較的長時間の測定結果を示す。 P_{O_2} は約 10^{-13} atm で溶銑より 1 桁高いことがわかる。

短時間で測定が中断した原因は、スキマーのスラグ出口の底が浅いため強いスラグ流に押されてセンサーの先端が底に衝突し、固体電解質が破損したためである。S 1 と S 2 では支持材に用いたアルミナ管が溶解した。

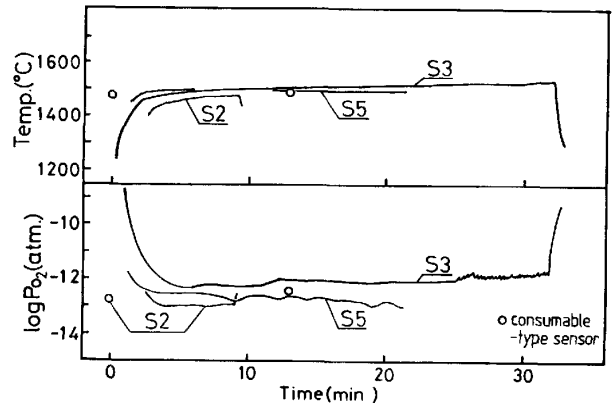


Fig. 5. P_{O_2} and temperature in slag continuously measured at No. 3 B.F. (S2) and at No. 5 B.F. (S3 and S5).

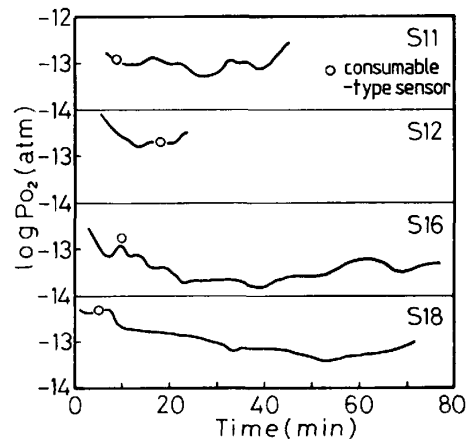


Fig. 6. P_{O_2} in slag continuously measured at No. 5 B.F..

7. 考 察

7.1 固体電解質の耐食性

Photo. 1 に溶銑用とスラグ用センサーに使用した固体電解質管の断面を示す。それぞれ 157 min と 44 min 間浸漬したものである。いずれも一端閉管には侵食された形跡は認められない。スラグ用センサーの二重管の外管の端が少し丸くなっている程度である。このように $\text{ZrO}_2 \cdot 9 \text{ mol\% MgO}$ 固溶体は溶銑およびスラグに対して優れた耐食性を示す。

7.2 標準極物質の選択

酸素センサーを現場で使用する場合は、できるだけ構造が簡単で交換が容易であることが望ましい。固体標準極物質はこの点で有利である。しかし本実験で試みたように $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末を用いたセンサーは徐々に起電力の低下をきたし信頼性に乏しかった。そこで空気-白金極を採用したが、溶銑やスラグ中の極低酸素分圧を測定する場合は両極の P_{O_2} の差が大きくなるので次の点が問題となる。すなわち固体電解質の部分電子伝導度が大

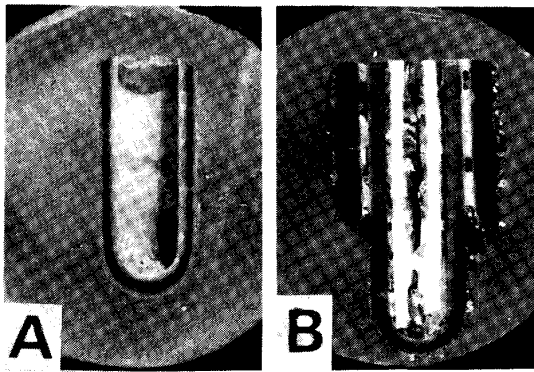


Photo. 1. Cross-sections of the solid electrolytes of $ZrO_2 \cdot 9 \text{ mol}\% \text{MgO}$ dipped in pig iron for 157 min and in slag for 44 min.

きくなり、局部電池を構成して見かけ上酸素ガスが流れる。またクラックや気孔があつても酸素ガスが流れる。したがつて、酸素濃度変化に対する緩衝能力が小さい電極では分極を生じ起電力の低下をきたす。JANKE⁸⁾ は、固体電解質の壁を厚くして P_{O_2} 勾配を小さくするか、平衡酸素分圧の低い金属-金属酸化物系を標準極物質として用いることを提案している。

Fig. 7 に溶鉄とスラグ中の P_{O_2} を、 $Cr-Cr_2O_3$ 混合粉末を標準極物質とした消耗型酸素センサーと空気-白金極を用いた長寿命酸素センサーで測定した場合について比較した。 $Cr-Cr_2O_3$ 混合粉末の平衡酸素分圧は 1500°C で 10^{-13} atm 程度である。図中の 45° の角度の実線は理論的に一致する線であり、実測値はその周りに対数にして $\pm 20\%$ のばらつきで集まっている。これらの測定点は 10^{-13} atm より大きい P_{O_2} では理論値と良く一致しているが、それより小さい P_{O_2} では長寿命酸素センサーによる値の方がばらつきの範囲内であるが高い値にずれている。

この誤差の原因として次のことが考えられる⁵⁾。

1) 一般に、50 ppm 以下の溶鉄中の極低酸素濃度を消耗型酸素センサーで測定する場合、数 ppm のばらつきが出る。これは酸素分圧にして対数で 20% 程度の誤差に相当する。本研究においても同様なばらつきが生じているが、この原因は現在、十分に解明されていない。

2) 固体電解質中に生ずる部分電子伝導の P_{O_2} に与える寄与が正確に補正されていない。この P_e の値は測定者により約 2 桁の差があり、固体電解質の組成や焼結条件によつて異なると考えられる⁹⁾。したがつて、個々の固体電解質の P_e の値を測定しておくことが望ましい。

3) 消耗型酸素センサーの標準極に用いた $Cr-Cr_2O_3$ 混合粉末により生ずる平衡酸素分圧と、熱力学的に計算で得られる平衡酸素分圧との誤差。これは、粉末の純

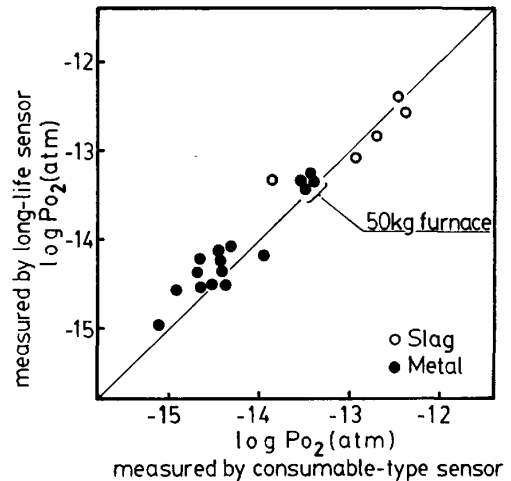


Fig. 7. Comparison of P_{O_2} in pig iron and slag measured by long-life sensors and by consumable-type sensors.

Table 2. Comparison of P_{O_2} and temperatures in pig iron and slag at tap hole and skimmer.

Place	Pig iron		Slag	
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	P_{O_2} (atm)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	P_{O_2} (atm)
Tap hole	1 530	4.47×10^{-15}	1 546	—
	1 537	5.37×10^{-16}	1 552	—
Skimmer	1 530	6.61×10^{-15}	1 540	—
Tap hole	1 497	3.02×10^{-15}	1 500	—
	1 498	—	1 497	—
Skimmer	1 504	3.16×10^{-16}	1 500	4.17×10^{-18}

度、形状、混合比および混合方法に依存すると同時に、 Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーの値の誤差にも帰因する。

以上述べたように、溶鉄中の極低酸素濃度を酸素センサーにより精度良く測定するためには、まだ未解決の問題が多い。

7.3 出鉄口とスキマーでの P_{O_2} と温度の比較

高炉内反応をモニターするためには、直接センサーを高炉内に入れて測定するのが望ましいが、商用炉では非常に困難である。本研究ではスキマーで測定を行つたが出鉄口からスキマーまで約 20m あり、湯道を溶鉄とスラグが流れてくる間に空気と接触して P_{O_2} が上昇したり温度が低下する可能性がある。そこで、出鉄口近傍とスキマーでの P_{O_2} および温度を測定した。測定は消耗型酸素センサーで行つた。その結果を Table 2 に示す。溶鉄では出鉄口とスキマーの間で、温度と P_{O_2} 共に測定値のばらつきの範囲内で変化がなかつた。一方、スラグでは出鉄口での P_{O_2} の測定がすべて失敗したので P_{O_2} については不明であるが、温度は両測定場所ではほとんど等しかつた。失敗の原因はスラグ中に浮遊する粒鉄の付着に

より、白金のリード線が切断したことによる。したがって、高炉炉床部と出鉄口近傍の溶銑とスラグの P_{O_2} と温度に差がなければ、スキマーでの測定値は高炉炉床部の P_{O_2} と温度を表していることになる。

8. 結 言

高炉から流出する溶銑と溶融スラグ中の P_{O_2} と温度を連続して測定できる「長寿命酸素センサー」を試作し、湯道のスキマーで測定を行った。

活性で強い流れの溶銑と溶融スラグ中では、固体電解質として $ZrO_2 \cdot 9 \text{ mol\%MgO}$ が、その支持材として黒鉛が有効であった。標準極には空気-白金極を用いた。

溶銑用センサーは3回の出鉄の間中連続して 157 min 間、スラグでは1回の出鉄で 78 min 間の測定ができた。得られた P_{O_2} と温度は消耗型酸素センサーによる値と良く一致した。

スキマーと出鉄口近傍での溶銑と溶融スラグ中の P_{O_2} と温度はほとんど等しい。したがって、スキマーでの測定で高炉炉床部の P_{O_2} と温度をモニターできることがわ

かった。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金によつたことを付記し謝意を表します。

文 献

- 1) K. NAGATA and K. S. GOTO: Solid State Ionics, 9/10 (1983), p. 1249
- 2) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 勝田順一郎: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1722
- 3) 春 富夫, 才野光男, 奥村和男, 阪口泰彦, 安野元造, 槌谷暢男, 稲谷稔宏: 鉄と鋼, 69(1983), S 791
- 4) 永田和宏, 槌谷暢男, 角戸三男, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2271
- 5) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1899
- 6) W. PLUSCHKELL: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 11
- 7) D. JANKE and W. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 755
- 8) D. JANKE: Arch. Eisenhüttenwes., 54 (1983), p. 259
- 9) M. IWASE, E. ICHISE, M. TAKEUCHI and T. YAMASAKI: Trans. JIM., 25 (1984), p. 43