

高炉炉頂ガス中水素に対する考察とその管理について*

斧 勝也**・楯岡正毅***・竹井良夫****・花房章次*****

On the Behavior of Hydrogen in the Blast Furnace Top Gas

Katsuya ONO, Masatake TATEOKA, Yoshio TAKEI and Shoji HANABUSA

Synopsis:

Investigations were carried out on the behavior of hydrogen in blast furnace top gas. Relationship between hydrogen utilization η_{H_2} and carbon monoxide utilization η_{CO} was found.

It was given as

$$\eta_{H_2} = \eta_{CO} + 8$$

With this equation it is possible to detect water leakage of tuyeres and cooling boxes of blast furnace.

(Received Dec. 16, 1967)

1. 緒 言

高炉炉頂ガス中の水素の挙動を CO ガス利用率と関連して考察し、水素の利用率と CO ガス利用率の間には一定の関係があり、この関係を用いれば高炉炉内の漏水検知が可能であることに注目し、実際高炉の冷却水の漏水管理に活用している。

2. 従来の高炉の漏水検知法と問題点

高炉炉体には数多くの冷却盤が挿入され、炉体は炉内の高温ガス、高温溶解物から保護されているが、これら冷却盤が破損した場合に水が炉内に入り、吸熱反応である水性ガス反応を起こし、炉内温度を下げ、冷込み、羽口破損の原因となる。当然、漏水の発見が遅ければそれだけ影響も大きく、漏水の早期発見が炉況安定に非常に重要である。現在最も破損頻度の高い羽口については冷却水の排水温度を測定することで破損時の熱負荷上昇による排水温度の上昇で破損を確認しているが、そのほかの冷却盤（羽口廻り、滓羽口廻り、朝顔、炉腹、シャフト）の場合は排水見廻りによつて、排水温度の高いもの、排水に炉内ガスの混入しているものを発見して、さらに詳しい音響法¹⁾、ガス検知法、圧力試験法などで確認、処理している。最近、炉頂ガスの連続分析が可能となつてから、漏水検知の方法として、炉頂ガス中の水素の増加で検知する試みが各所で行なわれている。すなわち炉内に入った水が、水性ガス反応を起こし、発生する H_2 が炉頂ガス成分に変化を与えるので、これに着目し、漏水の有無を判断しようとするものである。この方法は、一般には炉頂ガス中水素の急激な上昇という瞬間的な変化で判断しているが、連続分析を採用し、しかも破損が急激な場合にはきわめて有効であるが、連続分析を採用

していない場合、破損が小さく、長時間にわたつて漏水している場合には、その間の送風湿分レベル、重油吹込量、鉍石量、鉍石銘柄などの操業条件の変化で、炉内 input H_2 が変化したり、水素利用率 η_{H_2} が変化したりし、炉頂ガス中 H_2 の絶対値上昇で漏水と判断することはできない。

Fig. 1 に操業条件と炉頂水素の関係を示す。この図からわかるように、重油吹込操業時は、重油比の変化に従つて、炉頂ガス中 $H_2\%$ も変化する。重油吹込量 10 l/t-pig に対し約 0.5% の変動がある。また送風湿分の変動によつても炉頂ガス中 $H_2\%$ は変動するが、その変動は湿分 10 g/Nm³ に対し約 0.5% である。

特に著者らは dirty hearth による炉況悪化の経験の際その回復過程において ore/coke レベルで η_{H_2} が大幅に変わることを見出した。このように炉頂ガス中 H_2 は種々の要因で変動するので、 H_2 分析値そのものだけでは羽口や冷却盤などの破損による H_2 変動か否かを判断することが困難であるとわかつた。

3. 漏水検知のための炉頂ガス中水素の新しい管理法

3.1 η_{H_2} と η_{CO} の関係

従来より高炉炉頂ガス中の水素利用率 η_{H_2} と CO ガス利用率 η_{CO} との間には相関関係があることが認められており、 η_{H_2} と η_{CO} の間の関係式も求められている^{2)~4)}。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

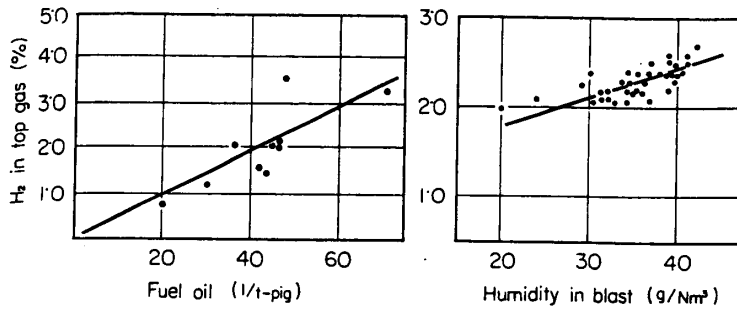
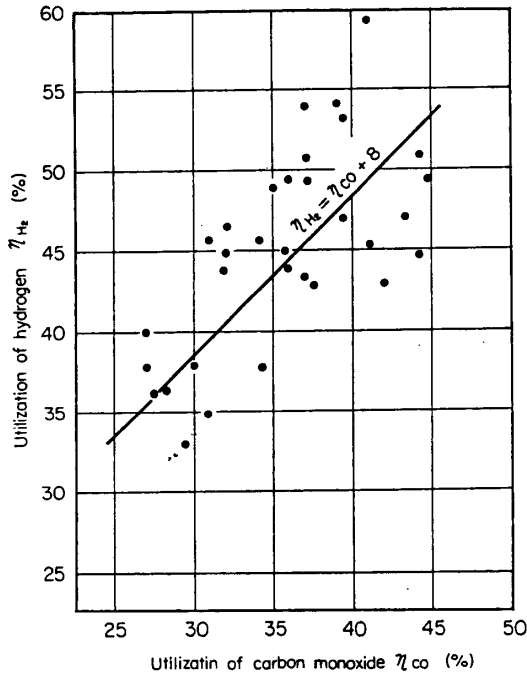
昭和42年12月16日受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所

*** 八幡製鉄(株)君津製鉄所

**** 八幡製鉄(株)戸畑製造所

***** 八幡製鉄(株)堺製鉄所

Fig. 1. Relations between H_2 in top gas and fuel oil, humidity.Fig. 2. Relation between η_{H_2} and η_{CO} (Tobata 3BF).

当所においても長期間のデータ解析から、Fig. 2 のような関係が得られた。この関係は式(1)のように与えられる。

$$\eta_{H_2} = \eta_{CO} + 8 \quad \text{..... (1)}$$

ここで用いた η_{H_2} および η_{CO} は次の式で示される。

$$\eta_{H_2} = \left(1 - \frac{\text{炉頂ガス中水素}}{\text{送風湿分中水素} + \text{重油中水素} + \text{コークス中水素}} \right) \times 100\% \quad \text{..... (2)}$$

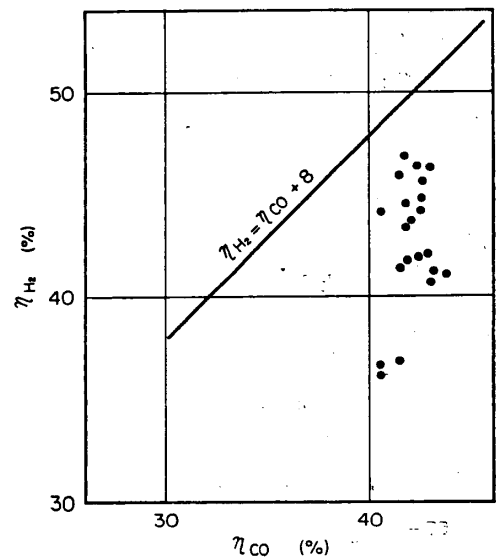
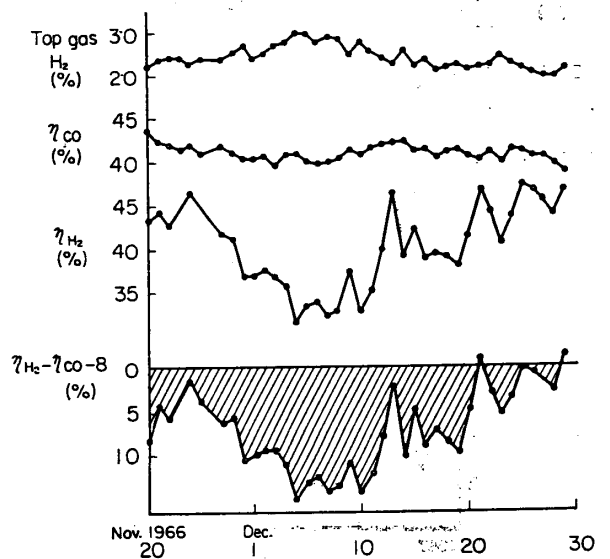
$$\eta_{CO} = \left(\frac{\text{炉頂ガスCO}_2\text{中炭素} - \text{石灰石からのCO}_2\text{中炭素}}{\text{炉内ガス化炭素} - \text{石灰石からのCO}_2\text{中炭素}} \right) \times 100\% \quad \text{..... (3)}$$

3.2 η_{H_2} および η_{CO} による漏水検知

前述の η_{H_2} と η_{CO} の関係を用いれば、炉内漏水を検知することができるはずである。すなわち、炉内に漏水があると漏水した水が水性ガス反応を起こし、炉内に

H_2 ガスが増加するので、見かけ上の η_{H_2} が低下することとなり、 η_{H_2} と η_{CO} の関係が崩れ、 η_{H_2} と η_{CO} を対比して管理することにより、操業条件の変化があつても容易に漏水が検知できる。

昭和41年11月の戸畑2BFの炉況悪化の際の例では、減鉱や、重油吹込の減少などのアクションをとつたため、炉頂ガス中 H_2 %が妥当かどうかの判断ができず、 H_2 %のみでは漏水の有無を判断することは困難であつた。41年11月の戸畑2BFにおける η_{H_2} と η_{CO} の関係は Fig. 3に示されるが、通常の関係より η_{H_2} が低いことがわ

Fig. 3. Relation between η_{H_2} and η_{CO} (Tobata 2BF Nov. 1966).Fig. 4. Behavior of H_2 , η_{CO} , η_{H_2} and $\eta_{H_2} - \eta_{CO} - 8$ (Tobata 2BF).

かる。当時この η_{H_2} の低下に基づき、送風羽口、羽口小丸、冷却盤などの破損調査を行ない、小丸取替、冷却盤排水引き落としなどの処置をとった。この結果、12月中旬には η_{H_2} は元のレベルに達し、炉況も改良された。この経過を Fig. 4 に示す。

4. 新漏水検知法の問題点

4.1 式(2)の論理性

本報告では水素源として送風中湿分および重油中水素、コークス中水素を考えた。コークス中水素については考慮に入れる必要がないとする報告⁵⁾もあるが、コークス中水素は変動も大きく、後に述べるように水素源としての影響は大きいので η_{H_2} の計算で考慮に入れないと η_{H_2} の変動を十分説明することができない。また水素源としての装入物中水分について、シャフト上部で水性ガス反応を起こすとの報告⁵⁾もある。しかし装入物、特に鉱石の水分がかなり変動するときにも、ほかの水素源に変動がなければ炉頂ガス中水素はほとんど変動がないことから、著者らは装入物中水分はごく短時間で蒸発し、水素に変化する量がほとんどないものと判断し無視した。

4.2 式(2)の精度

4.2.1 炉頂ガス中水素

炉頂ガス中水素の分析は、当所ではヘンペル燃焼法およびガスクロマトグラフ法によつて行なっているが、ヘンペル燃焼法では誤差が、 H_2 2~3% の範囲で $\pm 0.3\%$

程度であり、 η_{H_2} では 4~5% の誤差となる。ガスクロマトグラフでは $\pm 0.2\%$ であり、 η_{H_2} で 2~3% の誤差となる。

4.2.2 送風中湿分

送風中湿分の測定は、塩化リチウム・デューセルで行なっているが、測定が不良の場合にも η_{H_2} は影響を受ける。送風中湿分 $\pm 1 \text{ g/m}^3$ の誤差は η_{H_2} で約 0.8% の誤差となる。

4.2.3 コークス中水素

コークス中水素は本報告では計算上 0.4% 一定として扱っているが、この値は 0.3~0.8% ぐらいの範囲で変動する。コークス中水素 0.1% の変動は、 η_{H_2} で約 2% の変動となる。コークス中水素が変動するときは同一コークスを装入している高炉では η_{H_2} が共通の変動を示す。昭和42年11月上旬戸畑 1, 2, 3BF で同時期に一樣に η_{H_2} が低下したが、この時にはコークス揮発分の増加が認められ、これが原因であると推測された。この状況を Fig. 5 に示す。できればコークス中水素を定数として取り扱わず、変数として入れることが望ましいが、コークス中水素を把握しにくい場合には、数基の同一コークス使用高炉の η_{H_2} の変動を比較することが必要である。

4.2.4 総合的な精度

Fig. 2 からわかるように η_{H_2} と η_{CO} の関係自体にもかなりのバラツキが見られる。これには前述の3つの水素源変動要素の重なり合いおよびガス間の反応などが考えられる。しかし水素源については、データとして数個の平均値を採用すれば、バラツキは小さくなる。たとえば炉頂ガス H_2 について、1つの高炉につき1日 n 個のデータがあるとするれば、これを平均して1日あたりの η_{H_2} を算出することによりバラツキは $1/\sqrt{n}$ に減少することになる。またデータ採取も1つの方法だけでなく異なつた方法でも行ない、常に比較して採用する。たとえば炉頂ガス成分はヘンペル燃焼法と同時に、ガスクロマトグラフによつても分析を行ないチェックするなどである。このように計算方法、データの採取方法などに注意を払えば、バラツキの要因を少なくすることができる。

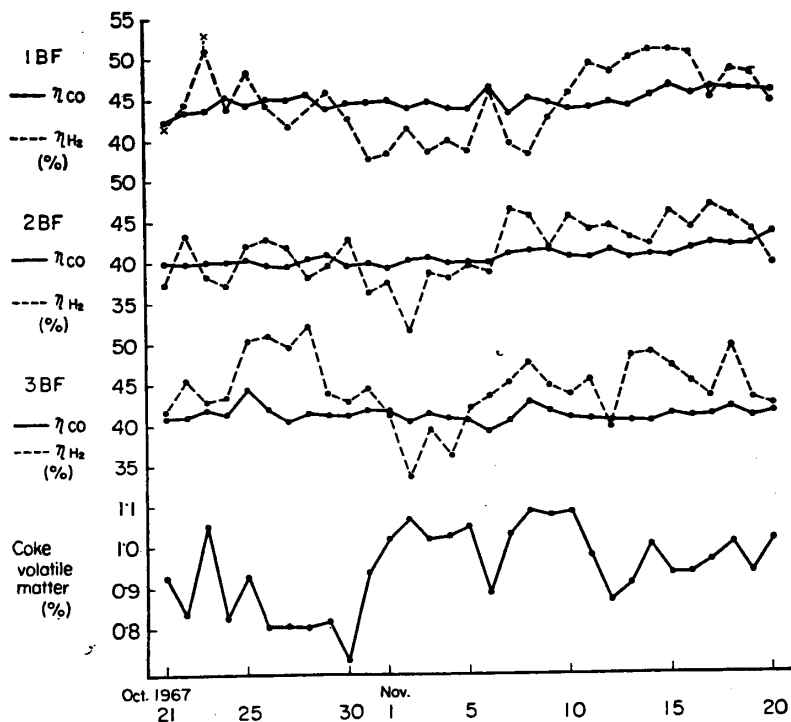


Fig. 5. Behavior of η_{H_2} , η_{CO} and coke volatile matter.

5. 結 論

(1) 炉頂ガス成分によつて高炉炉内

漏水を管理する場合には η_{H_2} と η_{CO} の関係を調査して判断する方法で漏水が検知できる。

(2) 個々の水素源については誤差や変動があるがデータ採取や計算に注意すれば漏水の検知が可能である。

文 献

- 1) 曾我, 他: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 307
- 2) BABARYKIN et al.: Stal' in English, (1966) 1, p. 8
- 3) R. WILD: Iron Coal Trades Rev., 183 (1961), p. 1007
- 4) L. von BOGDANDY et al.: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1
- 5) 杉沢, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1268

(質問1)

H_2 還元と CO 還元の利用点 が常にある と考えた場合, η_{H_2} の低いことだけで炉内漏水と考えてよいか。

(回 答)

本文中にも書いたように本報告では水素源として送風

中の水素, 重油中の水素, コークス中の水素を考えている。これらの管理 が十分行な われている場合 に限り, η_{H_2} の低下で炉内漏水を検知できる。

(質問2)

炉内漏水を推定したときに, ある程度その場所すなわち高さともわりの位置を推測できないか。

(回 答)

現在の平均ガスサンプルでは破損位置の推定は不可能であるが, 他社の報告¹⁾によれば炉内ガス流はあまり混合せず, 炉の下部のガスは炉頂のガスに対応しているようであるので, 炉頂の数カ所からガスを採取し, そのガスの水素分析を行なえばある程度破損位置の円周上の推定は可能であろうが, 高さ方向については推定が困難である。

文 献

- 1) 芹沢, 他: 鉄と鋼, 44 (1958) 11, p. 1251

浸炭時における鋼の脱ボロン現象*

阿 部 吉 彦**・岡 部 功***

Deboronization Phenomena in Surface Layer of Steel with Carburizing Process

Yoshihiko ABE and Isao OKABE

Synopsis:

As the loss of boron from surface layer of steel during austenitizing should diminish from its beneficial effect, the authors investigated the characteristics of B-treated steel in view of practical effects caused in the deboronization with the carburizing.

First of all, the deboronization appeared with the decrease of the amount of effective B and the increase of the amount of ineffective B in the sense that it becomes so remarkable while carburizing depth becomes deep, and the loss of effective B from carburizing surface brings about following changes on the hardness distribution of carburizing layer;

1. As boron available for the decrease of the amount of retained austenite is lost, the lowering of hardness occurs in the outer part of carburizing layer.

2. As the benefit of increasing hardenability by boron is lost, the practical hardening depth becomes remarkably thinner under the slow cooling condition, which is due to the large size of sample.

Of course it would be possible to diminish these failures with the increase of previously contained amount of boron, but it would be impossible to eliminate the disadvantage that the amount of ineffective B-compound increases on the surface layer.

To summarize, therefore, the characteristics of B-treated steel is in similar with higher alloy steel not containing boron which is used in small carburizing part with the thin hardening depth, to which unfavorable effect by the deboronization is ignored.

(Received May 7, 1968)

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表 昭和43年5月7日受付

** 三菱製鋼(株)技術研究所 理博 *** 三菱製鋼(株)技術研究所