

砂鉄精錬に関する研究 (第4報)

— 1 t 角型試験熔鉱炉による鉄鉱石の精錬と炉内反応の理論的考察 —

中村信夫* 佐藤豊**

Studies on the Smelting of Iron Sand (Part 4)

By Nobuo Nakamura and Yutaka Satō
Yasugi Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The smelting operation of the hematite lump ore by means of a blast furnace with one-ton-a-day capacity and some of the writers' theoretical considerations on the hearth reaction are described. This experimental low shaft furnace with a square shaped section has a capacity of about 0.6 cubic meter. Its bosh and hearth are made from high Almina fire brick (Al_2O_3 : 65%), and the average fuel consumption is 1.178 tons for one ton of pig iron. On the theoretical study of the hearth reaction, the writers consolidated many variables into univariant system. In the end of the article, they introduce the following regression equation by means of statistic calculation.

$$[S] = -0.0279(\beta) + 0.009(FeO) + 0.0024(MgO) - 0.0161[C] + 0.1257$$

〔I〕 緒 言

高級特殊鋼製造に用いる原鉄を吹製するための砂鉄精錬用角型熔鉱炉の特長は、これを純理論的に究明することはきわめて困難であり、この数年来実際大型炉または机上ガラス模型炉によつて研究を続けて来た。この種断面矩型あるいは楕円型の低シャフト熔鉱炉は、欧州各国で最近にいたりようやく注目され、協同の研究もなされている⁽¹⁾が、いまだその全貌は把握しえないのが現状の様である。その理由は、雑多な要因の錯綜するこの種研究に対する、よりの確な実験方法そのものが見出されていないためでもある。

ここに角型 1 t 試験熔鉱炉を建設して、その基本的解明をなさんとしたのであつて、あらゆる条件が容易に変更でき、しかも原料装入後 3~4 時間には、すでにその結果を知ることのできる、本 1 t 熔鉱炉は、机上実験あるいは大型炉試験の企図しえない特長を有し、過去数回にわたる砂鉄またはこれより製造したペレットによる製錬実験を繰返して来ているが、今回はとくに丸型炉との比較をその主目標の一つとして、過去の低シャフト丸型炉の試験記録⁽²⁾を対照のための参考とした。したがつて原料鉄石としては赤鉄鉱粒を用いた。つぎに炉内における鉄滓—熔鉄反応についてであるが、これは従来理論的にも現象論的にも幾多の貴重な研究が発表せられてお

り、主要な現象はすでに熔鉱炉界の常識となつていものであるが、従来の研究をみてなお不満に思われるものはつぎの点である。

- (i) 一応 Gibbs の相律的基準によつて、検討の場の整理ができていないこと。したがつて、もともと多元系を前提とすべきにかかわらず、あたかも一変系のごとく単相関々係のみを云々していること。
- (ii) 特殊条件下の完全平衡論的な基礎研究か、あるいは、生(なま)のままの経験則が多いこと。

以上の 2 点であつて、とくに後者の経験則によると、因果関係として背反的な事象が肩をならべる結果ともなり、現象の奥にひそむ真実は容易に把握しえないで、往々にして誤つた行動がとられやすいものである。

ここに、この種研究には、相律的な基盤に立ち、その上さらに統計論的な整理を行えば良いと考えるものであつて、本報には、これらの点を勘案して行つた実験と検討の結果をのべたつもりであるが、なお不備の点を多く残しているものとおそれている。幸い諸賢の叱正をまつて本一連の研究がさらに発展して、より良い原鉄の製造に進みえられることを衷心より望んでいる。

〔II〕 小型試験炉の概要

この種角型熔鉱炉には、一般丸型熔鉱炉の常識は、そのまま適用できない。まして前報⁽³⁾にも述べた通り、大型炉と比較して特異な条件の具備を必要とするものであ

* ** 日立製作所安来工場

つて、したがって炉型の決定は独自の立場に立つてなさねばならず、机上型模型炉実験、鳥上実際角炉試験により大体あきらかにして来たが、本 1t 試験炉の実験によつて最終的に解明する予定である。今回の炉型は、一応従来の型のものについては実験を終つていたので、朝顔部の構造と高アルミナ煉瓦使用の影響をみるべく改造した。

今、炉体および熱風炉の全体図を示すと第 1 図の通りである。図において(I)は出銑口に面した縦断面であり、(II)は垂直壁に面した縦断面である。Side Charge 式で水平断面は矩形をなしているが、数回の使用によつて楕円形となり、そのままの状態を続けている。炉内有効容積約 0.6 m³ である。炉体は朝顔部、湯溜り以外シャモツ

ト煉瓦とイソライト断熱煉瓦をもつて築造し、その上を石綿板、さらに鉄皮をもつて囲い、熱損失を可及的に低減するようにつとめた。湯溜り部および朝顔部は高アルミナ煉瓦 (Al₂O₃ 65%) を内張りし、その上にイソライトおよび赤煉瓦で囲み(湯溜りのみ)、保温と強度を保つようにした。朝顔角度は 81 度である。

熱風炉は鉄管式であつて、横装入口直上の炉頂に設け 3" 耐熱鑄鉄管 12 本を千鳥型に配列したものである。その上に図に示すような除塵室を設け、廃ガスは、ここを通つて煙突より放出されるようにした。

送風機は 7.5 HP のコンプレッサであつて、常用圧力 0.1 kg/cm²、風量 5.1 Nm³/min であつて、風量は 4 段階に変更できるようになつている。また 2 m³ のレシーバタンクを経て熱風室に導かれるので衝風の脈動はわずかである。このわずかな脈動を有することの効果については、前報⁽⁴⁾において指摘したように棚吊り防止に有効である。

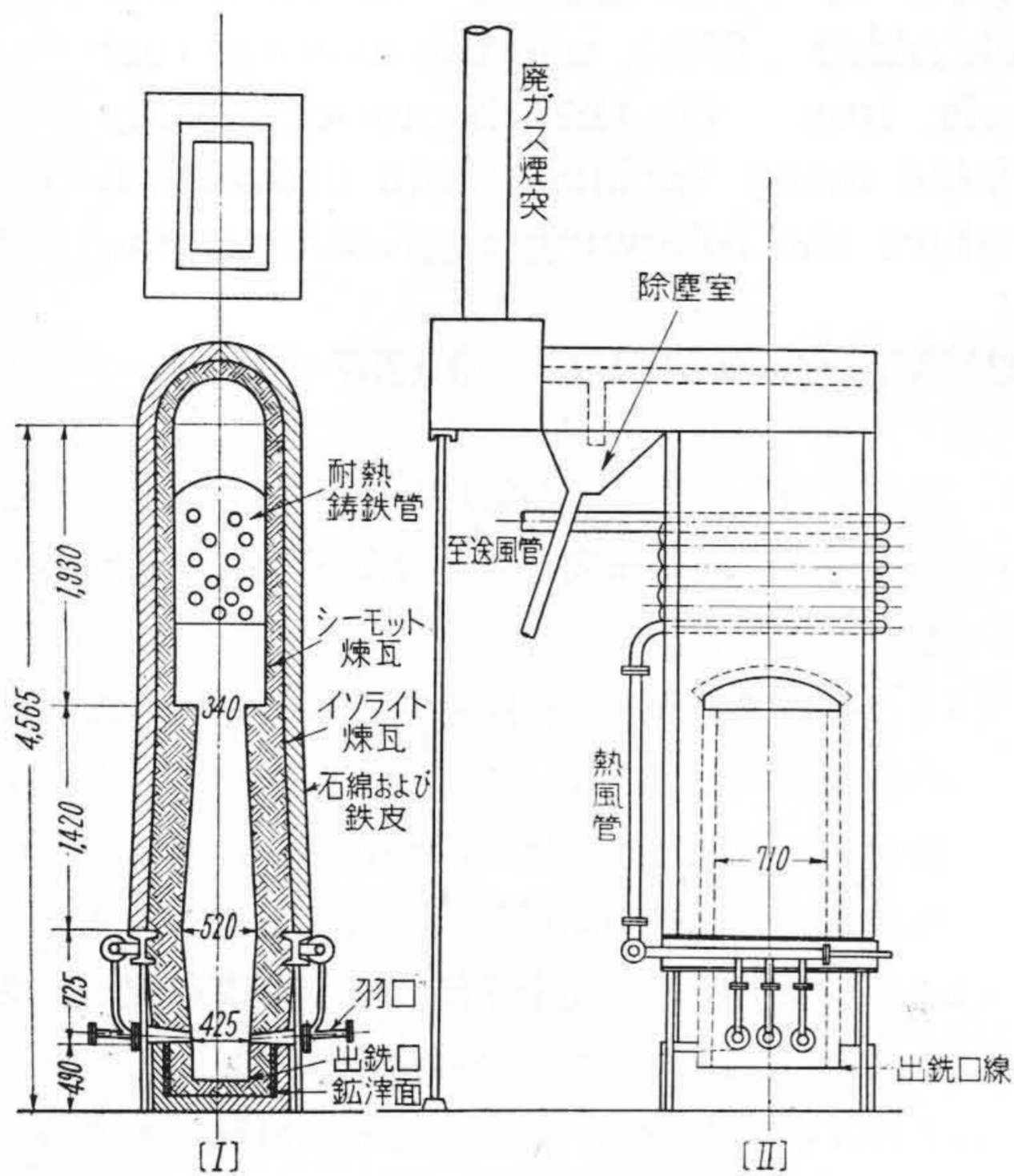
〔III〕 操 業 経 過

(1) 装 入 原 料

装入鉍石は、ズングン赤鉄鉍で、粒度は 5~30 mmφ で分布は大体において正規型をなしている。燃料は木炭を用い、大きさは約 30 mmφ×50~100 mmL である。造滓材としては約 10mmφ に砕いた石灰石、ドロマイトおよびマンガン鉍石を用いた。これら装入原料の化学組成を示すと第 1 表の通りである。

(2) 填 充 お よ び 吹 立 方 法

前回までの操業においては填充および吹立法は大型炉の方法通り、炉底より順次重装入に移行しつつ、最上段で初めて通常操業時の装入比率にして吹立したが、今回は屑鉄を用いて、キューポラ式填充火入を行つた。すなわち、最初木炭 15 kg 投入後、合計して木炭 117 kg、屑鉄 185 kg、石灰石 5.5 kg を、17 回にほぼ等分して装入した。これは、下込 15 kg の木炭に着火後の装入



第 1 図 1t 角型試験熔鉍炉縦断面図
Fig.1. Sectional View of One Ton Per Day Square Blast Furnace

第 1 表 主 要 原 料 組 成 表
Table 1. Chemical Composition of Raw Material, wt.-%

種 別	C.W.	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	P	S	CuO	MgO	TiO ₂
赤 鉄 鉍	0.14	60.00	5.72	75.44	11.20	7.05	0.50	Tr.	0.014	0.020	Tr.	0.21	0.01
マンガン鉍石	0.10	2.08	—	—	4.65	1.50	2.57	38.05	0.028	0.019	0.019	1.17	—
石 灰 石	0.12	0.43	0.41	0.15	0.45	0.23	54.07	Tr.	0.020	Tr.	0.019	0.52	Tr.
苦 灰 石	0.16	0.32	0.34	0.09	0.48	2.20	37.15	Tr.	0.012	Tr.	0.019	15.54	Tr.
木 炭	灰 分	揮 発 分	固 炭	硫 黄	灰 分 100% 中								
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂
	0.73	9.16	84.33	0.06	7.52	12.0	70.2	0.8	1.2	0.03	0.03	0.05	Tr.

であつて、填充完了後初めて着火したのではない。填充中期より完全送風を行い、ストックラインまでの装入時間は約1時間であつて、それから15分、すなわち、装入開始後75分ですでに第1回の出銑を行つた。この早期製銑および出銑は操業初期の炉底の冷込み、ペーア形成を防ぐのに役立ち、以下後記に示す順調な操炉作業が継続できたのである。

(3) 操業経過

操炉方法は、鉄鉱石の1回の投入量14kgより始まり、炉況に応じて漸次重装入に移行したが、連続して35時間以上の長時間安定操業を1実験単位とした。この場合I: 17kg, II: 22kg, III: 24kgを1回鉄石投入量とした3段階とし、それぞれの炉況診断を行うとともに、本1t試験炉の最高能力をIIIの24kg/回操業と決定した。

なお、木炭の投入量は全期間を通じて15kg/回に一定とし、石灰石、ドロマイト、マンガン鉱石は、本実験の目的の一つである鉄滓-熔銑間反応研究のため種々変更したが、一応計画した前記3段階のそれぞれの操業間は一定に保つたことはいふまでもない。

いま、これら平均操業記録を表示すると第2表の通りである。すなわち、表のごとく、大別して塩基性操業と酸性操業に2分されており、この両者の比較をすると、あきらかに酸性操業の方が効率が良く、これを端的に木炭比についてみると、塩基性操業においては平均1.723

であるが、酸性操業においては1.178であり、一交替8時間単位にとつたとき、実に0.9の好成績を取めたこともあつた。これは八幡製鉄所における丸型1t試験熔銑炉の記録と比較して、本炭、コークスの性質の差を勘案してもなお格段の相違であつて、その理由は炉型の相違もあり、また酸性鉄滓の低温熔融性は重装入操業を許し、炉熱を比較的下部に集中せしめた結果と思考される。しかし、第2表の操業1, 2および3を比較するに、マンガン鉱石およびドロマイトの影響は無視できない要因であつて、後者の影響については本実験において的確に判断できなかつたが、マンガン鉱石は大型角炉による砂鉄製錬においても認められた⁽⁵⁾ように、重装入の可能性をあきらかに増大することが認められる。したがつて塩基性および酸性鉄滓の差異以外にこの影響も重複して入つて来ているものと考えられる。重装入にしたがつて出銑温度は多少低下して来たが、とり立てる程の大きな影響はなかつた。炉頂ガス組成も多少の変化を示し、酸性操業においてはCO₂が8~10%にも達した。これはこの種小型のコークス炉では到底望みえない値であつて、木炭の高反応性を物語つている。

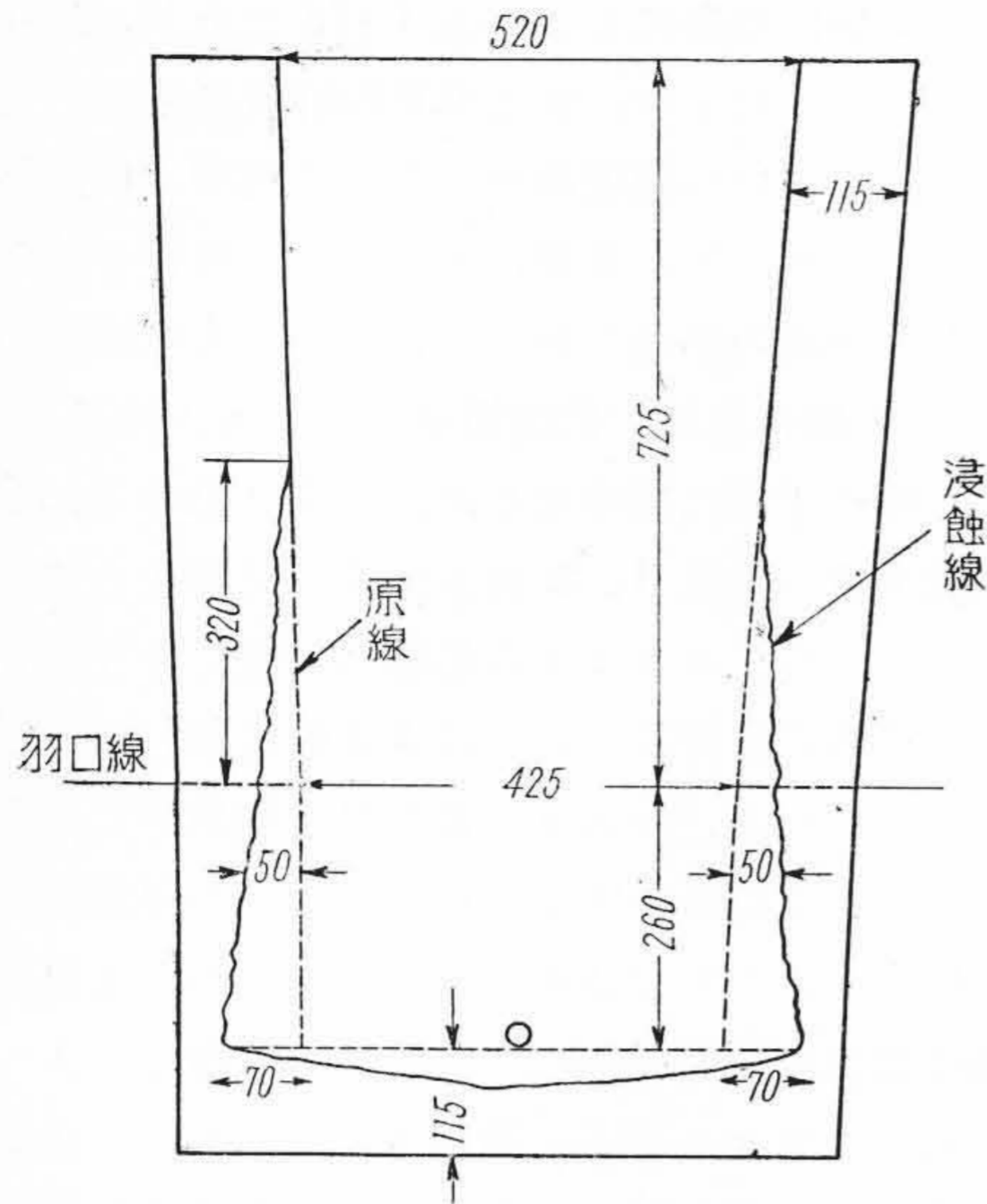
(4) 朝顔形状および高アルミナ煉瓦薄壁の浸蝕状況

朝顔形状、すなわち今回の角度拡大の影響は確かに現われていると推定されるが、今日炉型に関する法則はほとんど経験則であつて、なお実験回数を重ねてからでないとの的確な結論は下しえない。

第2表 1t 試験用角炉操業結果
Table 2. Operation Results of the One Ton Per Day Blast Furnace

操業種別 (操業時間)	1回装入量(kg)					鉄石/木炭	1日装入回数(回)	1日出銑量(kg)	送風関係					
	鉄鉱石	石灰石	ドロマイト	マンガン鉱石	木炭				量(Nm ³ /min)	温度(°C)	圧力(mm/Hg)			
1. 塩基性操業(42h)	17	1.2	0.3	—	15	1.13	120	1,043.36	5.1	450	84			
2. 酸性操業(35h)	22	0.9	0.75	1.0	15	1.57	118	1,274.95	5.1	320	88			
3. 酸性操業(50h)	24	1.0	1.0	1.0	15	1.60	116	1,476.82	5.1	340	93			
操業種別 (操業時間)	白銑1t当り装入量					白銑						出銑温度(°C)		
	鉄石	木炭	石灰石	ドロマイト	マンガン	化学組成(%)								
	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)	C	Si	Mn	Cr	P	S			
1. 塩基性操業(42h)	1,955	1,723	0.137	0.035	—	3.64	0.51	0.26	0.04	0.112	0.021	1,350		
2. 酸性操業(35h)	2,036	1,388	0.083	0.071	0.093	3.25	0.11	0.64	0.02	0.132	0.029	1,340		
3. 酸性操業(50h)	1,885	1,178	0.079	0.079	0.071	3.50	0.11	0.46	0.01	0.104	0.032	1,330		
操業種別 (操業時間)	鉄滓						滓				炉頂ガス			
	化学組成(%)						CaO/SiO ₂	出滓温度(°C)	分析組成(%)					
	FeO	SiO ₂	CaO	MnO	MgO	Al ₂ O ₃			S	P ₂ O ₅	CO ₂	Co	O ₂	O ₂
1. 塩基性操業(42h)	4.58	24.48	32.71	0.25	2.50	26.15	0.078	0.024	1.33	1,410	5.6	23.1	0	71.3
2. 酸性操業(35h)	4.95	40.80	29.24	1.01	0.69	25.04	0.125	0.118	0.71	1,390	3.3	25.3	0	66.4
3. 酸性操業(50h)	3.70	39.40	26.53	1.88	0.99	25.16	0.073	0.090	0.67	1,390	10.2	27.1	0	62.7

(注) (Al₂O₃)は炉壁より来たものもあると考えられる。



第 2 図 高アルミナ朝顔炉床の浸蝕状況
Fig. 2. Corroded State of the Bosh and the Hearth made from High Alumina Fire Brick

つぎに高アルミナ煉瓦薄壁の状況であるが、意外に結果は悪く、一週間後の浸蝕状況を示すと第 2 図の通りであった。すなわち、湯溜り下部を最大として漸次朝顔中腹まで浸蝕され、該部中腹以上は全然浸蝕されておられない。なお、スポーリング現象に類した箔落状況は観察しえなかつた。ただ、高アルミナ煉瓦は、塩基、酸、両性の鉱滓に化学的によく耐えうるとともに、その低気孔率はこの特性を倍加し、なおかつ熱伝導性も高く、わずかに 115 mm の薄壁であるので、ほとんど浸蝕はないものと予想していたが、この現象をみたのは、アルミナ煉瓦の高温荷重軟化点の低いのも一原因であるが、一般的にいつて炉壁煉瓦は、操業初期に急速に浸蝕され、あるところまで達すると以下きわめて緩慢になるものであり、筆者らはこれを外界との熱平衡の結果と推定していたのであつて、この点なお検討を要する問題と考えられる。

〔IV〕 ガス—鉱滓—熔銑反応の相律的考察

実際現場における製鋼、製錬上の諸現象は、主反応帯のガス相を除き、決して完全な平衡関係の上に成り立つものでなく、平衡論とともに反応速度論的考察を加味して究明さるべきものである。まして、この種小型炉においては、炉長短少で荷の降下速度早く、とくにこの感を深くする。すなわち、本小型炉においては、炉頂温度がすでに 500°C 以上にも達しているのに、装入された原料鉱石はただちに CO ガスによる還元を受け、次第に炉内を降下するにつれて鉱石および木炭などの温度および接触ガス組成を変じ、過剰炭素の存在下に Boudovard 反

応と CO ガスによる間接還元を受け、朝顔附近より鉱滓の生成が開始される。さらに降下しつつ反応は進行し、羽口線軟化帯以下では多少の直接還元も受けて炉床に到る。湯溜りにおいては、熔銑の上に鉱滓があり、その上に木炭粒が浮いている形であつて、とくに不活性核の存在を認めないのは、この種角型熔銑炉の顕著な特長の一つである。

さて、熔銑と鉱滓とは、常に蓄積進行の状態にあるとともに、一定条件下の操業においては、その比率は常に一定とみなしうる。この熔銑は鉱滓層を通過の際も、湯溜りに蓄積後も常に鉱滓と反応しつつあり、したがつて熔銑は鉱滓の物理、化学性に強く支配されることは論ずるまでもない。

ここに、相律的考察によつて雑多な反応の様相を整理し、反応の方向性を仮定して化学平衡論的に炉床の諸反応を検討する理由があり、完全平衡状態でなくとも、妥当な基礎的現象の究明が可能である。さらに統計論的手法を導入することによつて、特定二元系反応に重なり合つて影響して来るまぎらわしい現象の分析も可能であつて以下これらに関する考察の結果を述べる。

まず、炉床における化学平衡系を、ガス相、鉱滓相、および熔銑相の三相間のそれと仮想すると、その各相内の着目すべき分子はつぎのごとくである。

ガス相: CO, CO₂

鉱滓相: CaO, SiO, Al₂O₃, MgO, FeO, CaS, MnS, P₂O₅, MnO

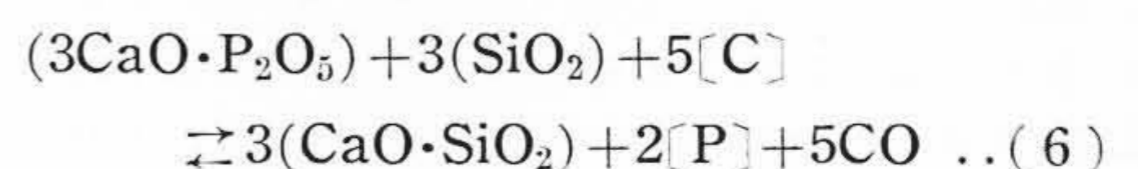
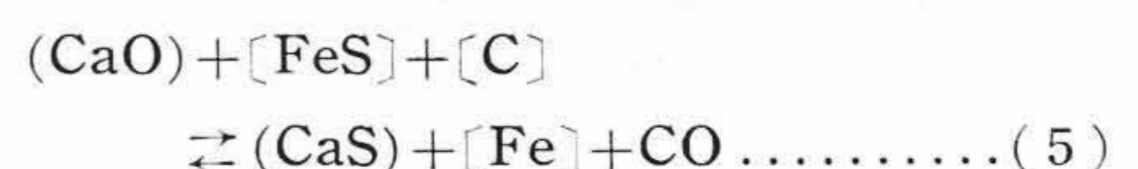
熔銑相: Fe, Si, Mn, C, P, FeS

このほかに、ガス相においては H₂, H₂O, N₂; 鉱滓相にあつては Cr₂O₃, TiO₂, TiO; 熔銑相における Cr, Ti, ...; などがあるが、本実験の場合、これらはとくに着目すべき反応因子と見られないので省略した。砂鉄精錬において重要な役割を果すチタンの影響については、別の吹製試験の結果より項を改めて論ずるつもりである。

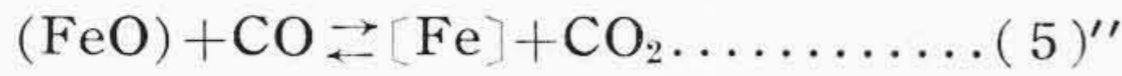
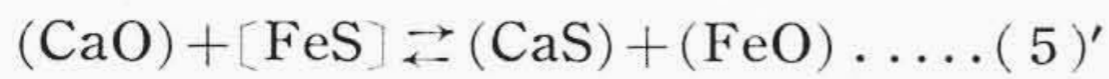
そこで、これらの分解式および記号に示す各相成分の総数は 17 である。したがつて

$$N = 17 \dots \dots \dots (1)$$

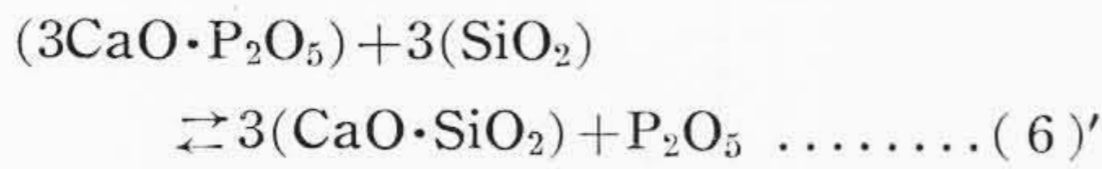
しかるに、これら 17 種の分子および原子間には、つぎのごとき多相反応が起りうるものと考えてよい。



以上が主反応であつて、この中(5)式の反応は



の2式を加算したもので、結局2つに分解できる。また(6)式は、



の3式を加算したもので、結局(6)', (6)''の2式が新たに加わったことになる。すなわち、独立の平衡式は(2), (3), (4), (5)', (5)'', (6)', (6)''の7箇となる。さらに、マンガンによる脱硫も入れると



が考えられ、なお[C]は、炭化物[Fe₃C]としてある場合も当然考えられるので



も考えねばならない。

この反応以外、たとえば[C]による各酸化物の直接還元など種々考えられ、平衡関係も求められているが、すべて上記9箇の式が優先し、またこれに包含さるべき性質のものである。またこれらの平衡式において〔〕は熔鉄相内の成分を示し、()は鉍滓内の成分を示すものである。

化学系が平衡状態にあれば上記9箇の化学反応は平衡状態にあるため、この9式の平衡条件を考慮せねばならない。したがって

$$K=9 \dots (9)$$

ゆえに独立成分の数 *n* は、つぎのごとく決定される。

$$n = N - K = 17 - 9 = 8 \dots (10)$$

したがって、Gibbsの相律の与える自由度 *F* は、つぎのごとく決定する。

$$F = n + 2 - r = 8 + 2 - 3 = 7 \dots (11)$$

ただし *r* = 相の数

炉内圧力はほぼ常に一定と見てよく、温度も生鉍降りその他の歴然と炉況悪化の状況を観察した場合は除外したので、ほぼ一定と仮定してもよいので、この場合自由度は2だけ減じ、また鉍滓中の(Al₂O₃)の濃度を一定とみなせば、さらに1だけ自由度が減じ、結局

$$F' = 4 \dots (12)$$

となることはあきらかである。

また、鉍滓の塩基度を、W.L. Kerline⁽⁶⁾のいうCaOを中心とするモル分率で表わしたβ-Ratioで示すと

$$\beta = \frac{(CaO) + 0.394(MnO)}{0.933(SiO_2) + 1.184(P_2O_5)} \dots (13)$$

であつて、これを一括して独立変数の塩基度として賦与すると、4-1=3種の濃度が与えられることになり、結

局系は *F*=1の一変系となり各種2変数間の相関が観察できることになる。

以上の相律的考察に基き、これら17成分間の単相関々係を云々しうる基盤ができたわけであり、後述の2元系相関状態図は、この基礎に立つて描いたものである。

[V] 鉍滓組成の銑鉄成分におよぼす影響

本実験においてえられた操業記録は、すべて一定温度、圧力でなく、鉍滓の全分析の結果も(Al₂O₃)などかならずしも一定ではなく、多少の変動はあるが、あきらかに異常の場合は棄却検定によつて除き、計93箇のデータの示す範囲はつぎの通りであつて、おおよそ一定とみなして差支えない。

出銑温度 = 1,330~1,350°C

送風圧力 = 84~88 mmHg

衝風温度 = 320~450°C

(ΣAl₂O₃) = 25~26%

一般に、上記考察の一変系化学反応はかならずしも直線関係になく、往々にして、それぞれ飽和値に近接する曲線となるのが普通である。しかし、この種実際作業記録には不可避的なバラツキはあるもので、また前記考察のごとくかならずしも完全平衡の飽和値でないので、一応ある幅をもつ直線とみなして、統計的検討を進めることにした。なお、その分布は正規性を仮定した。

つぎに、採り上ぐべき因子としては、鉍滓-熔鉄間反応として重要な銑鉄中の[S], [C], 鉍滓塩基度(β), (FeO), それにとくに本実験においてドロマイトを増減して実験したので、その影響をみるべく(MgO)も採り上げて検討することにした。すなわち

$$x_1 = [\Sigma S]\% \quad x_2 = (\beta) \quad x_3 = (\Sigma FeO)\%$$

$$x_4 = (\Sigma MgO)\% \quad x_5 = (C)\%$$

として、各二変数間の全相関係数を計算すれば第3表の通りとなつた。表における結果は従来の常識通りの結論であつて、まず銑鉄中[S]を中心として単相関々係を正負の符号をもととして概観すると脱硫の条件としては塩

第3表 全相関係数

Table 3. Total Correlation Coefficient

	<i>x</i> ₁ [S]	<i>x</i> ₂ (β)	<i>x</i> ₃ (FeO)	<i>x</i> ₄ (MgO)	<i>x</i> ₅ [C]
<i>x</i> ₁ [S]					
<i>x</i> ₂ (β)	-0.454†				
<i>x</i> ₃ (FeO)	0.016	-0.154			
<i>x</i> ₄ (MgO)	-0.097	-0.001	0.301*		
<i>x</i> ₅ [C]	-0.38†	0.521†	-0.324*	-0.142	

(注) *N*=93 * : 危険率5%で有意 † : 危険率1%で著るしく有意

第4表 偏相関係数
Table 4. Partial Correlation Coefficient

	x_1 [S]	x_2 (β)	x_3 (FeO)	x_4 (MgO)	x_5 [C]
x_1 [S]					
x_2 (β)	-0.38*				
x_3 (FeO)	0.17	0.48†			
x_4 (MgO)	0.05	-0.10	0.22*		
x_5 [C]	-0.23*	0.41†	-0.28*	-0.13	

(注) $N=93$ * : 危険率5%で有意 † : 危険率1%で著しく有意

基度(β)の値および(MgO), [C]の高い程, 逆に(FeO)の低い程 [S]は低く, 脱硫の効果は大である。しかしF-分布による有意性を検討すると, 著しく有意なのは塩基度のみである。その他の組合せにおいて有意差のあるもののみ採り上げると, 塩基度(β)と[C]は正相関, (FeO)と[C]は逆相関, (FeO)と(MgO)は正相関と出ている。

これを常識通り解釈すれば, さして問題はないわけであり, 既述のごとく, 一変系とみなしうる相律的基盤に立てばなおさら差支えない。しかしながら, 一般に単相関は生の事実, すなわち表面にあらわれた現象のみ忠実に示しているものであり, これをもつてただちに因果関係を云々することはきわめて危険である。よつて試みに[S]を採り上げ x_1 の x_2, x_3, x_4, x_5 への回帰方程式を出すと次式の通りとなつた。

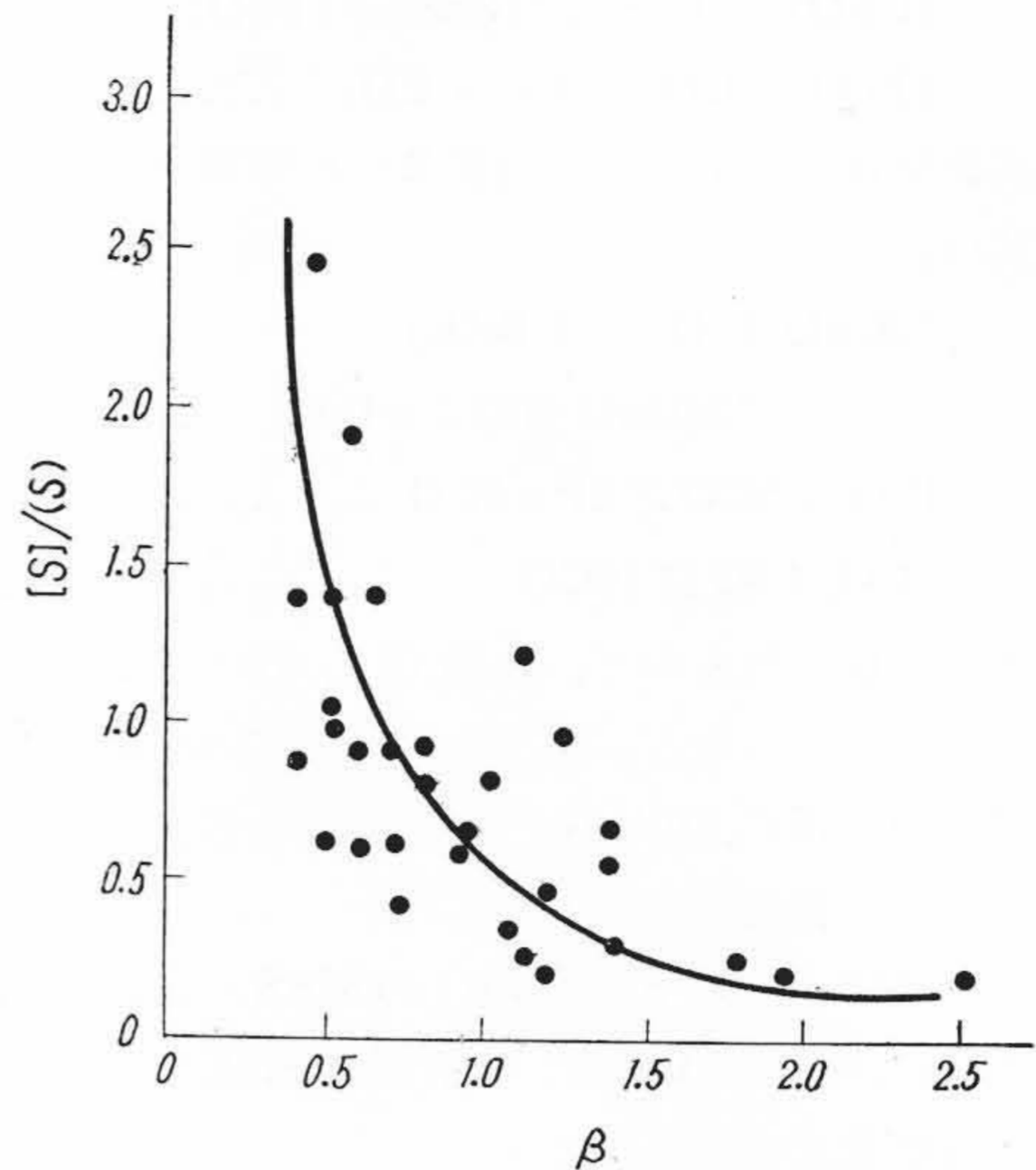
$$x_{12-345} = -0.0279x_2 + 0.0009x_3 + 0.0024x_4 - 0.0161x_5 + 0.1257 \dots \dots (14)$$

すなわち, これを書き替えると

$$[S] = -0.0279(\beta) + 0.0009(\text{FeO}) + 0.0024(\text{MgO}) - 0.0161[\text{C}] + 0.1257 \quad (14')$$

であつて, この式より回帰係数の有意差検定をやつてみて判断されることは, 銑鉄中の[S]に最も影響するのは塩基度であり, これにつき[C]である。(FeO), (MgO)はほとんど効果はない。したがつて(MgO)の符号が全相関の場合と逆に出ているが, とくに採り上げる必要はないと考える。また念のため, この5箇の成分因子の中の3箇を一定に押えて, 残つた2箇の因子間の偏相関係数を表示すると第4表のごとく, [S]と他因子の関係は(14)'式の回帰方程式と吻合しているのは当然である。ただ, 銑滓の塩基度と(FeO)が偏相関において著しく正関係に出たのは注目すべき現象であつて, これについては高塩基性銑滓の熔融点とも関連する問題であり, これについては後述する。

以上本小型炉実験をもととした諸考察を基準として, これを実際作業面に適用する場合, つぎのことがいえる。



第3図 銑滓塩基度 $\left[\beta = \frac{(\text{CaO}) + 0.394(\text{MnO})}{0.933(\text{SiO}_2) + 1.184(\text{P}_2\text{O}_5)} \right]$ と硫黄分配平衡の関係

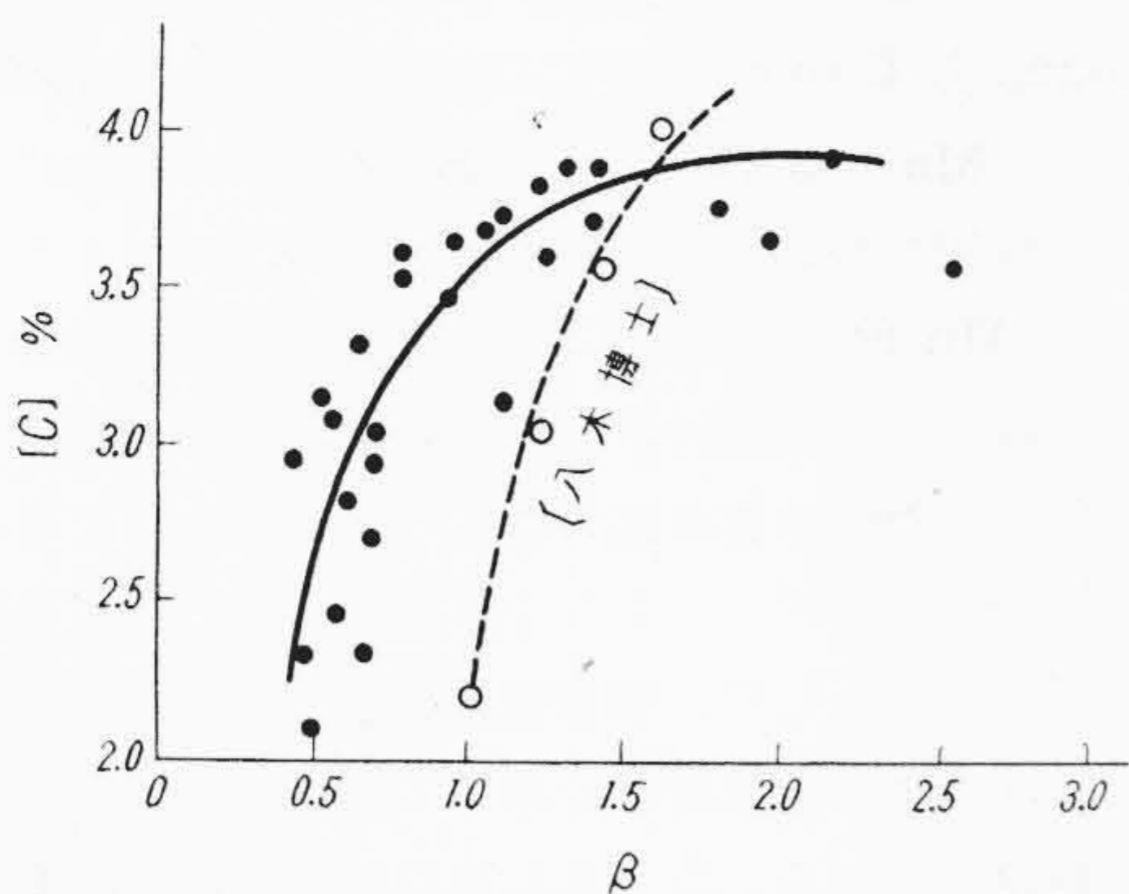
Fig. 3. Relation between Basisity of the Slag and the Distribution Equilibrium of Sulphur

- 銑鉄中の[S]含有量は(14)'式の関係で変化し, 塩基度の大きくなる程, 脱硫効果は大である。なお, 的確には断言できないが, (FeO), (MgO)の大きくなる程同一の効果をもたらす。
- 銑鉄中の[C]含有量と塩基度との関係はきわめて大であつて正相関にあり, 高炭素銑, 低炭素銑は単に塩基度の変化によつて比較的簡単に精錬しうる。
- 銑滓中に入つて出滓し, 歩留りを低下せしめる(FeO)は, 塩基度を下げることによつて, ある程度殺減できる。
- ドロマイトを造滓材として装入することは, (MgO)を大にし, ために(FeO)も大となり不可である。

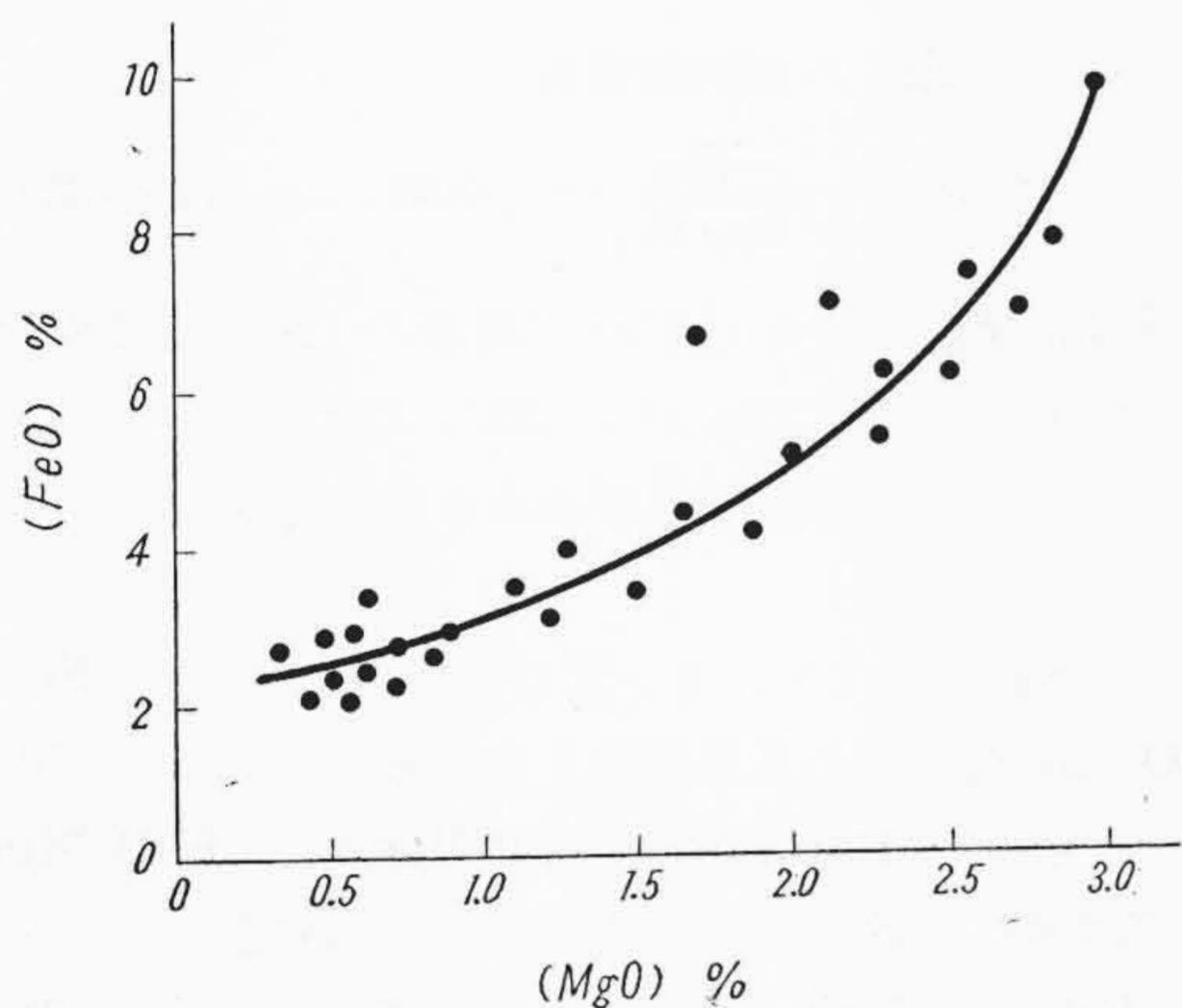
今, この93箇のデータより乱数表を用いて30箇の任意試料を抜取り, (β)と硫黄分配率[S]/(S), (β)と[C]および(MgO)と(FeO)の関係をプロットすると第3図~第5図のごとくなる。

第3図の曲線は二等分傾向線であつて, 前記考察に吻合して, その傾向はきわめて明瞭である。しかし塩基度が必要以上大きくなつた場合は, 銑滓の熔融点は上り, 炉熱は上昇し, 脱硫効果はかえつて減少し, 場合によりライムセッチングを起して炉況は悪化の一路を辿つた。

T. Koots と W. Oelsen⁽⁷⁾は高炉における銑滓のV-Ratio (CaO/SiO₂)と[Si]存在下の(S)/(S)の平衡曲線を与えているが同一傾向にある。第4図の(β)-[C]曲線には, 前述の八幡1t炉による八木博士の実験



第4図 鉍滓塩基度(β)と銑鉄中炭素含有量との関係
Fig.4. Relation between Basisity of the Slag and Carbon Content of the Pig Iron



第5図 鉍滓中(MgO)と(FeO)の関係
Fig.5. Relation between (MgO) and (FeO) in the Slag

曲線を対比せしめた。この場合 V-Rtio の範囲は狭いが、曲線は立っており、塩基度と[C]の正相関々係を示している。

つぎに、(MgO)と(FeO)の関係であるが、その前に高炉内における鉍滓の主要な役目の一つについて考察するに、コークス銑の場合は、とくに脱硫の効果を十二分に効かさねばならないので、塩基性の鉍滓で熔融せねばならないが、木炭銑にはこの必要はあまりなく、融点の低い酸性鉍滓を用いる。これは、熔融鉄粒が酸化帯を通過する場合生成せられた(FeO)あるいは未還元のまま降下する(FeO)を除去する重要な役目を果すものである。すなわち、(FeO)は元来塩基であるので(CaO)などのまさっている塩基性鉍滓では除去され難いものであつて、これに反して(SiO₂)の多分にある酸性鉍滓は、(FeO)がその中を通過するときおよびその後熔融と、これを覆っている鉍滓が接触している間は、鉍滓に吸収除去される。したがつて酸性滓製錬の木炭銑中の[O]の塩

基性コークス銑に比し僅少な理由も首肯できるのである。しかし、実際の本実験時における現象では、塩基度の上昇とともに(FeO)は上昇しているのであつて、この事実についてなお考察を進めてみよう。

すなわち、この現象より考えて、鉍滓中の(FeO)は、この場合、装入鉍石の未還元生成物でなく、炉床反応における(MnO)や(SiO₂)の[Fe]による還元のために生成されるものと考えられる。これを示すと



によつて(FeO)が生成する。この式の平衡恒数に対して、KörberとOelsen⁽⁸⁾は、SiO₂が飽和した鉍滓において、つぎの温度函数を与えている。

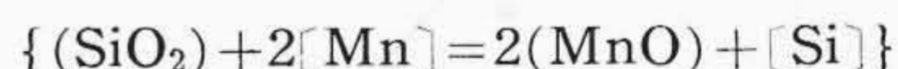
$$\log K_{Mn}^{S'} \left\{ = \frac{(MnO)[100]}{(FeO)[Mn]} \right\} = -\frac{7,940}{T} + 1.172 \dots (16)$$

$$\log K_{Si}^{S'} \left\{ = (FeO)^2 [Si] \right\} = -\frac{3,2360}{T} + 14.153 \dots (17)$$

また、既述の(4)式の(SiO₂)の[Mn]による還元平衡に対しても同様に

$$\log_{Mn-Si}^S \left\{ = \frac{(MnO)^2 [Si]}{[Mn]^2} \right\} = -\frac{3,177}{T} + 4.7 \dots (18)$$

の温度函数を与えている。たとえば1,600°Cにおける、これの概略値は $\log K_{Mn}^{S'} = -3.07$, $\log K_{Si}^{S'} = -3.37$, $\log_{Mn-Si}^S = 3.00$ であつて、エネルギー的に考えて、3式で[Mn]が生じてても、ただちに(4)式の反応

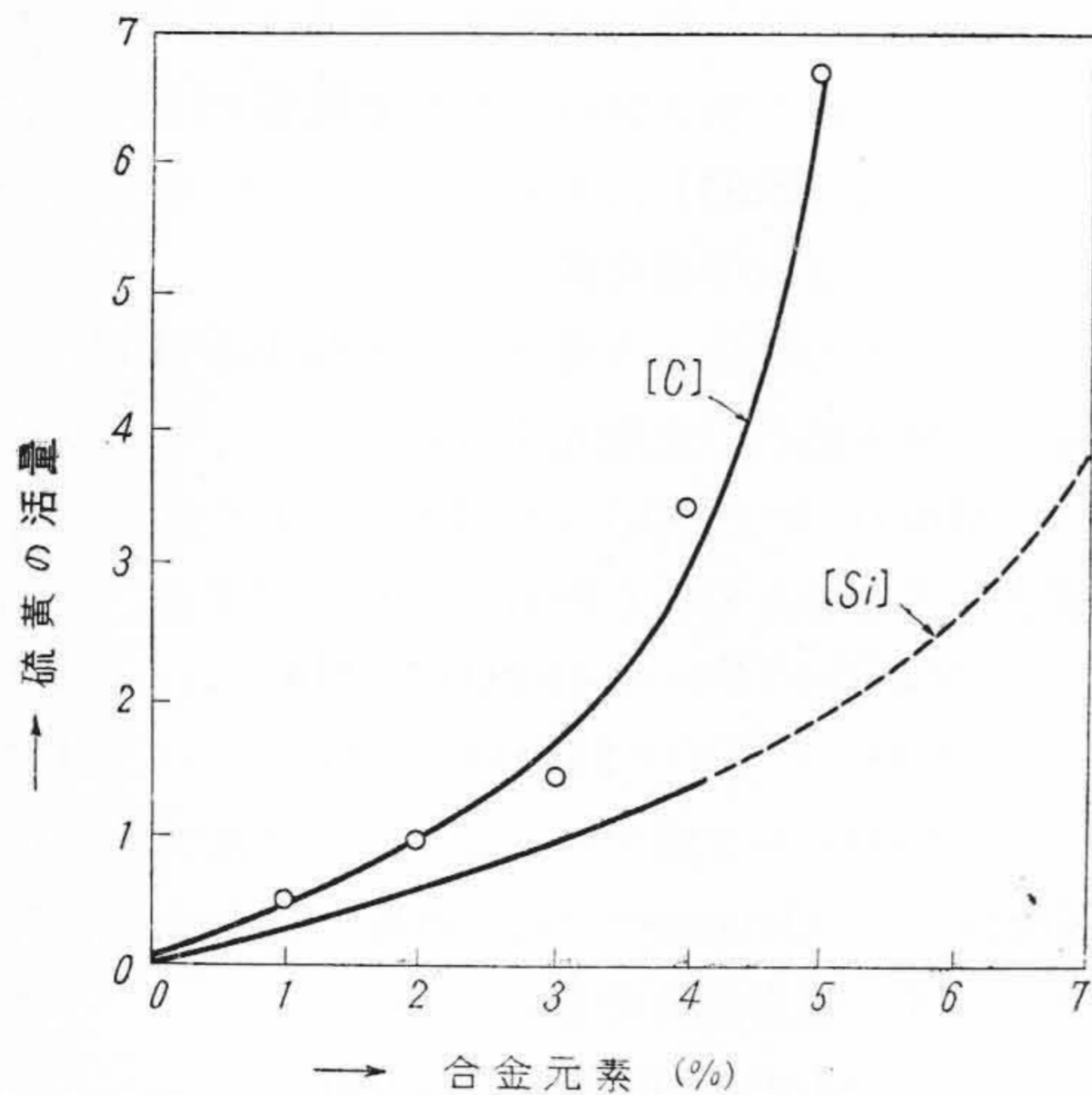


によつて再び銑鉄中に[Si]の含有を増進させる。これらの関係によると、2 molの[Fe]は1 molの[Si]を消費し、それに反して1 molの[Si]は2 molの[Mn]を要する。また1 molの[Mn]は1 molの[Fe]を要するので銑鉄中の[Si]1 molは常に2 molの[Fe]の消費を伴う。したがつて、鉄の歩留り(ε)は、原則的に

$$\epsilon = -1[Mn] - 2[Si] \dots\dots (19)$$

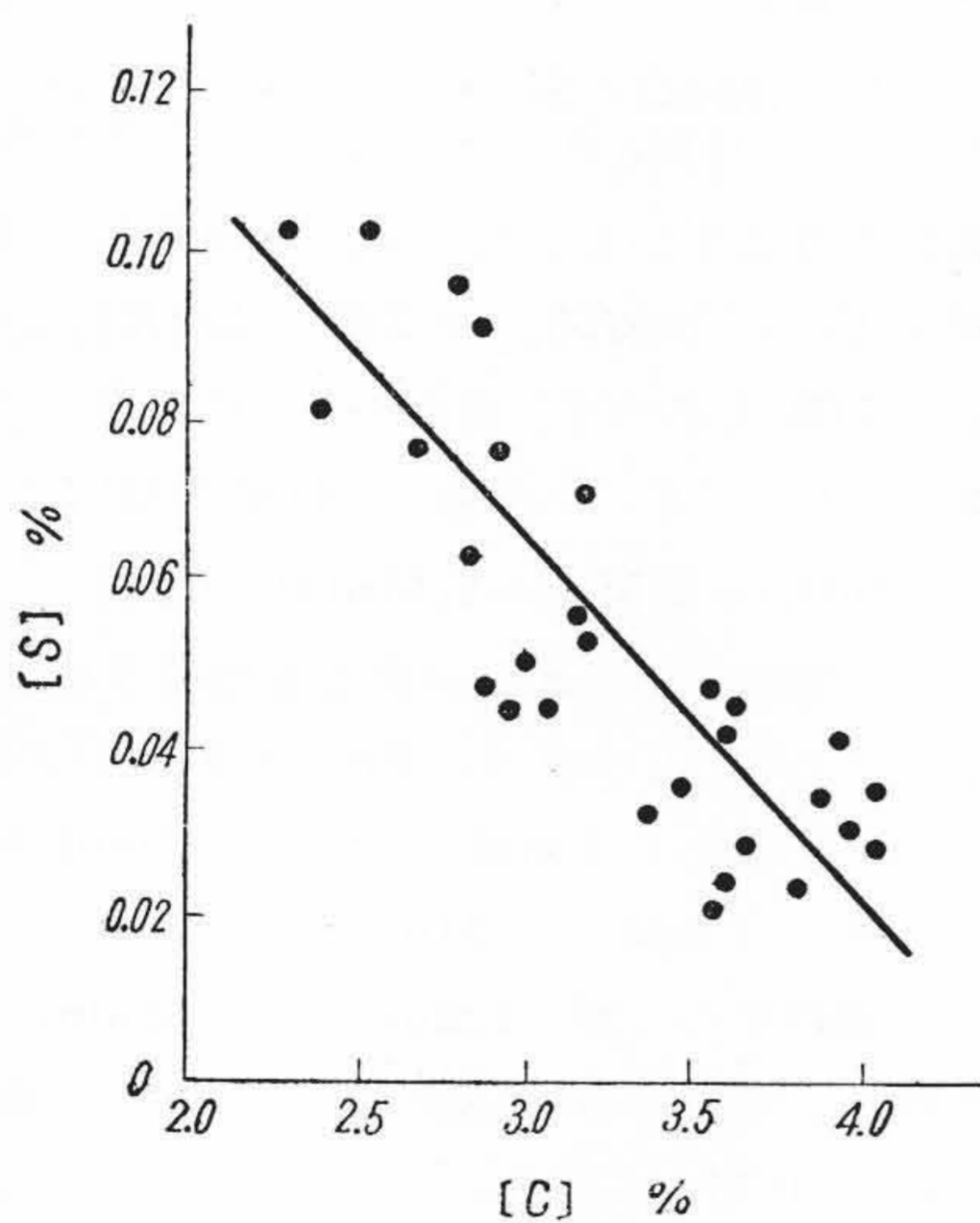
によつて規定されるものである。したがつて、[Mn]より[Si]の方が(FeO)に効いて来るが、銑鉄中の[Si]は鉍滓の酸性度(塩基度)と温度との函数でもあり、この中で、温度による支配が絶対的であることは、筆者らの経験、すなわち高酸性操業による低[Si]銑の製錬の事実よりみてもあきらかであつて、このことから、塩基度の高いということは、“Lime gives heat”の原則通り、炉床温度を高め、ために(3),(15)式の反応は進み、鉍滓中の(FeO)が増したものと考えられるのである。したがつて塩基度の上昇は、脱硫あるいは加炭を目的とする以外不可であり、まして脱硫に効果のあまり認められないドロマイトの添加は再考の余地を残すものと思ふ。

つぎに、銑中[S]と[C]の関係であるが、J.P.



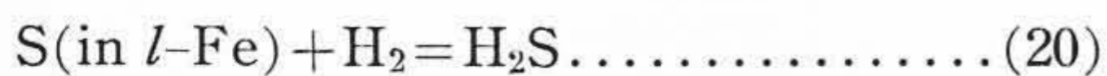
第6図 熔鉄に溶解する[S]の活量におよぼす[C], [Si]の影響

Fig. 6. Effect of [C], [Si] for Activity of [S] in Molten Pig Iron



第7図 小型炉吹製時の鉄中[S]と[C]の関係
Fig. 7. Relation between [S] and [C], obtained from the Operation of this Blast Furnace

Morris⁽⁹⁾ は、珪素、炭素の共存において



なる反応の平衡関係を測定して、硫黄の活量係数を求めた。第6図の縦軸は純鉄を基準にした活量係数がとつてあるから、たとえば C=4.0% のとき硫黄 [S] の活量係数は 3.75 であつて、純鉄に比較して 1/3.75 のわずかな脱硫力で同程度の脱硫効果をうる事がわかる。いま、本小型炉実験でえられた任意抽出試料より [C] と [S] の関係をプロットすると第7図の通りであつて、この関係をあきらかに物語っている。ついでながら、硫黄

の活量には [Mn] も影響を与えるものであつて、C. Sherman, J. Chipman⁽¹⁰⁾ の測定によれば、1,600°C において [Mn] < 8.2%; [S] 0.25~2.1% の範囲において、相互作用係数の対数 $\log f_S^{Mn}$ は [Mn]% とともに減少し、[Mn] 5% までは [S] に関係なく直線関係となり、これ以上でも近似的に上記の関係が成立するとしている。また、[Si] も第6図のごとく正効果を与えるものであつて、前記のデータよりこれらの偏相関係数を求めるとつぎのごとくなり、有意性は認められなかつたが、効果の方向は実際熔鉄炉内にあつても正しい方向にあることを物語っている。なお本計算において、他の要因は β , [C] である。

[S] と [Mn] の偏相関係数:

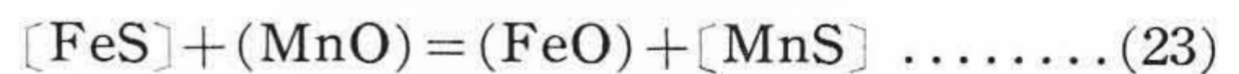
$$\gamma_{16.257} = \frac{-R_{16}}{\sqrt{R_{11} \cdot R_{66}}} = 0.04 \dots \dots \dots (21)$$

[S] と [Si] の偏相関係数:

$$\gamma_{17.256} = \frac{-R_{17}}{\sqrt{R_{11} \cdot R_{77}}} = -0.01 \dots \dots \dots (22)$$

すなわち、 F_S^X の増大(減少)は鉄中の [S] の 減少(増大)を意味するものであつて、(21), (22) 式の符号の点のみよりみると、前記諸考察はある程度肯定しうる所である。

なお、本操業にはマンガング石も使用したので、FeO-MnO 系鋳滓による脱硫現象も当然考えられる。的場博士⁽¹¹⁾によると、Bardenheuer, Peller⁽¹²⁾ は FeO-MnO 系鋳滓を用い [S] を含む熔鋼の脱硫を研究し

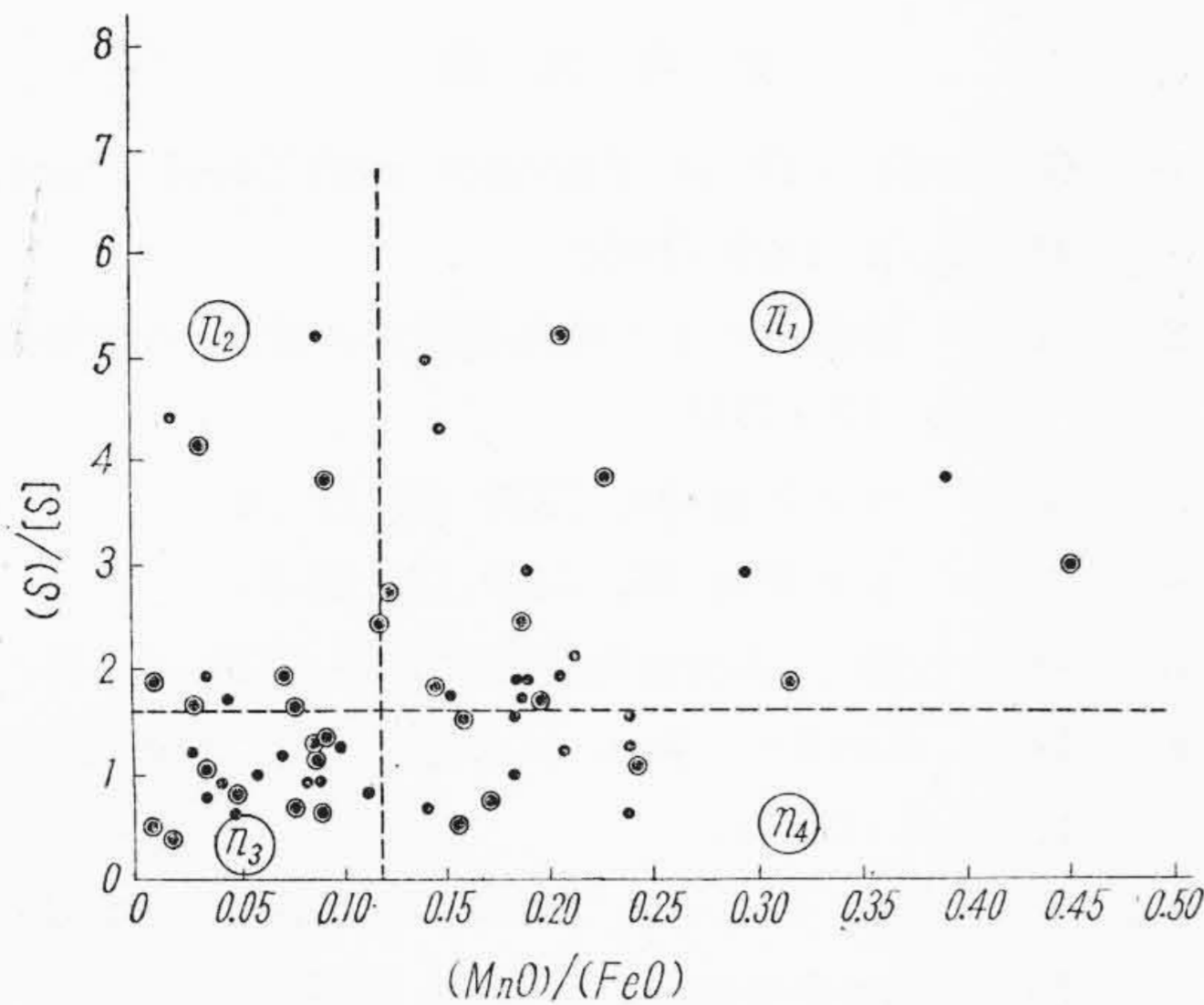


$$K_{MnO-S} = \frac{[MnS] \cdot (FeO)}{[FeS] \cdot (MnO)} = \frac{(FeO)(S)_{Mn}}{(MnO)(S)_{Fe}} \dots (24)$$

を用いているとのことであり、この場合、Fe および Mn の分子量が接近しているため分子率も重量率も大差がないので便宜上鋳滓組成も重量%を使用している。また熔鋼中の [MnS] の溶解度を無視すれば、 $[\Sigma S] = [S]_{Fe}$, $(\Sigma S) = (S)_{Fe}$, しかれば、

$$\frac{(\Sigma S)}{[S]} = \frac{(S)_{Fe}}{[S]_{Fe}} + \frac{(S)_{Mn}}{[S]_{Fe}} \dots \dots \dots (25)$$

これに (24) 式の $(S)_{Mn}$ を代入して、 $(\Sigma S)/[\Sigma S]$ と $(MnO)/(FeO)$ との関係は直線的であるとして、実験結果を図示している。本実験データから、30箇所づつ2回任意抽出して、上記の関係をプロットしたものは第8図の通りであつて、4分相関による点線をもつて分けて、その相関性を検定すると、図中点線で4分したもので、あきらかに第1, 第3象限に多くプロットされており、この方向に変化することは判明したが、打点は相当バラツキであり、定性的に Bardenheuer などの説を肯定しうるに留るようである。これは精密な机上実験と異り、この種現場データによれば、ある程度やむをえないものと



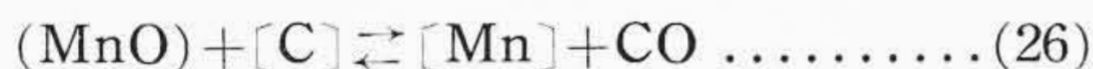
第8図 (MnO)/(FeO)と硫黄分配平衡との相関々係
Fig.8. Correlation of (MnO)/(FeO) and the Distribution Equilibrium of Sulphur

考えられるが、とくに本実験の大部分を占める強酸性鉄滓中においては MnO は (MnSiO₃) なる形となつて、その活動度は、はなはだしく殺滅されるものであることも大きく基因しているものと考えられ、既述のごとく (CaO) による脱硫効果に主導権を与えたことは正しい。

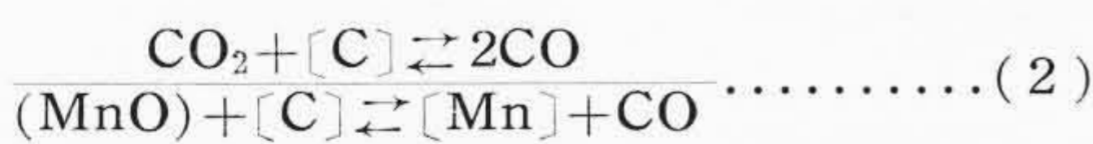
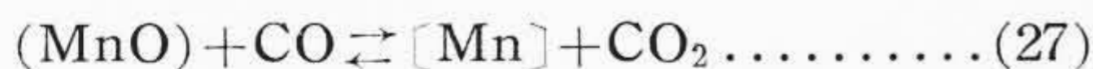
最後に、炉内反応において重要な意味をもつ、Mn の分配平衡について考察するに、既述の (MnO) と (Fe) の反応として、



と、炭素との直接反応として



の両式が一応考えられる。しかし後者の (26) 式は、決してかくごとき直接還元作用による確率は少く、(MnO) の CO ガスによる間接還元と Boudouard 反応との組合せにより成り立つものと考えられるものとし、したがつて、相律的考察において湯溜り反応より除外したものである。今、



を仮定した場合、これら両式の平衡恒数の温度函数は、H. Schenk⁽¹³⁾ と的場博士⁽¹⁴⁾ によつて与えられている。これを示すと、

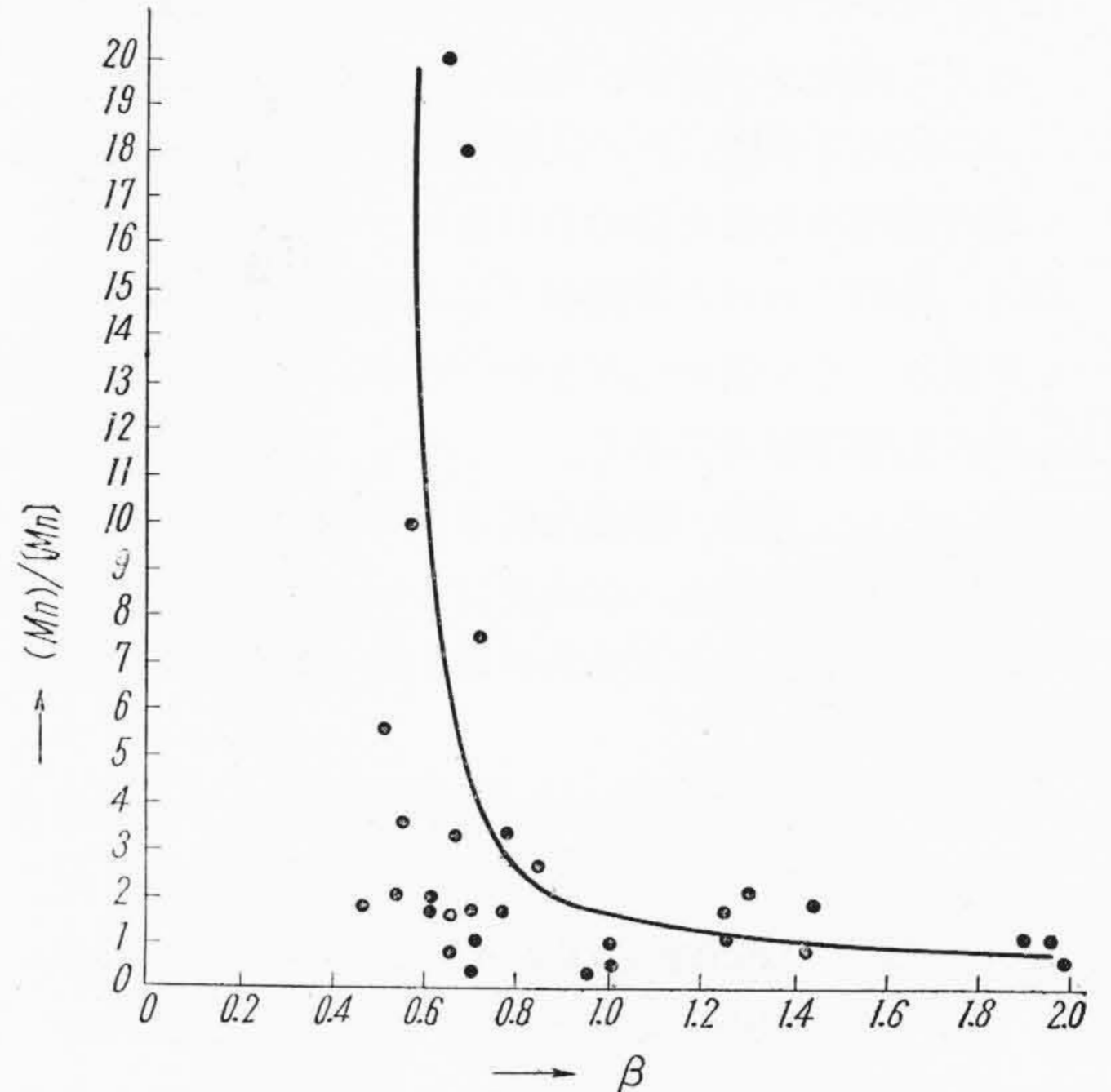
$$\log K_1 = \frac{6,300}{T} - 0.3 \dots\dots (28)$$

$$\log K_2 = -\frac{8,800}{T} + 7.40 \dots\dots (29)$$

ここに、

$$K_1 = \frac{[Mn] \cdot P_{CO_2}}{(MnO) \cdot P_{CO}}, \quad K_2 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot [C]}$$

$$K_3 = \frac{[Mn] \cdot P_{CO}}{(MnO) \cdot (C)}$$



第9図 マンガン分配平衡におよぼす塩基度(β)の影響
Fig.9. Effect of (β) for the Distribution Equilibrium of Manganese

であつて、 $K_3 = K_1 \cdot K_2$ の関係にあり、したがつて、

$$\log K_3 = \log K_1 + \log K_2 = -\frac{2,500}{T} + 7.10 \dots (30)$$

であつて、1,400°C においては $\log K_3 = 5.54$ となる。しかるに (3) 式は Körber, Oelsen⁽⁸⁾ によると (16) 式の通りであつて、同温度において $\log K = -3.78$ であつて、絶対値はわずかでもあきらかに (27) および (2) 式の組合せによる (26) 式の反応が優先するものと考えられるので、以下これをもととして考察するに、熔鉄炉内において、鉄滓は過剰の灼熱炭素に覆われ、熔鉄も当該条件下で飽和値に近い炭素をもつていて考えられ、また N₂ ガスも存在するが、雰囲気の P_{CO} は 1 気圧に近似せしめ、かつまた、その活量は、おのおのの成分の濃度に比例するものとする、

$$\frac{1}{K_3} = K_3' = \frac{(MnO)\%}{[Mn]\%} \dots\dots (31)$$

となる。この平衡恒数を実際操業データの 30 箇の任意抽出試料について塩基度 (β) に対比してプロットすると、第9図の通りとなり、多少のバラツキはあるが、あきらかに塩基度の増大とともに平衡値は下つていくことを物語っている。

[VI] 結 言

以上これを要約するとつぎのごとくである。

- (1) 本実験最大の改獲は、この種 1 t 程度の小型炉において、燃料比 1.178 という低単位の製鉄が可能ということ立証したことであつて、角型熔鉄炉の優秀性を如実に示すものと信ぜられる。

- (2) 角炉における朝顔角度の拡大の可否は未だ結論はえられなかつたが、今後の実験をまつて決定したい。同時に炉壁、とくに朝顔部に高アルミナ薄壁煉瓦の使用は効果を認められない。
- (3) 操炉における造滓材としてのドロマイト添加の効果はとくに認められなかつたが、マンガン鉱石添加の影響は顕著である。
- (4) ガス—鉱滓—熔銑反応の相律的考察を行つた結果、本実験の場合、自由度は1(一変系化学系)に要約され、着目する2変数の単相関々係抽出の可能性を与えた。
- (5) 5つの変数間の統計的検討の結果、つぎの回帰方程式にしたがつた作業規準を定めることができた。

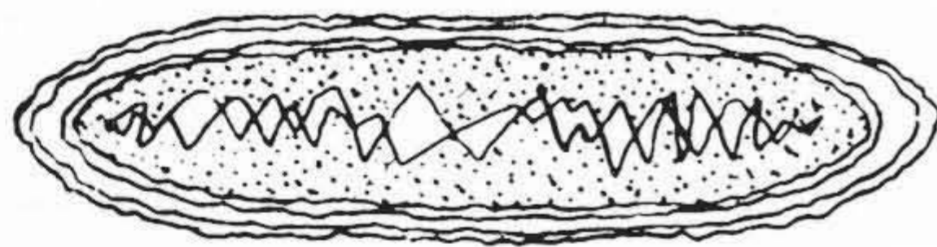
$$[S]=0.0279\beta+0.0009(FeO)+0.0024(MgO)-0.0161[C]+0.1257 \dots\dots\dots(14)'$$

- (6) これは鉱滓—熔銑間の硫黄の分配平衡より考察しても同一の傾向であることを確めた。
- (7) 塩基度の増大と、ともに鉱滓中(FeO)の量大となる理論的考察を行つた。
- (8) 最後に炉内反応において重要な意味をもつ、マンガン平衡について考察し、塩基度(β)-Ratio と $K_3'=(MnO)\%/[Mn]\%$ の負相関々係を認めた。

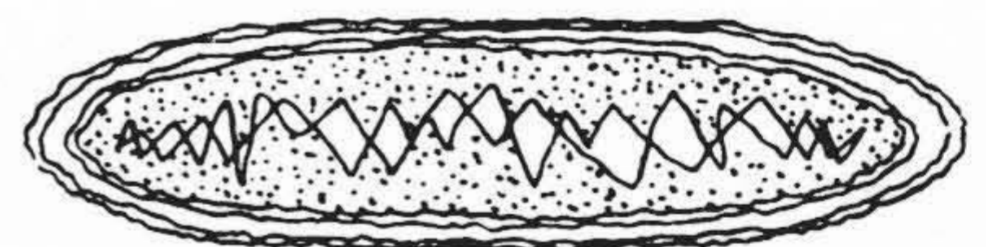
終りに臨み、本研究は日立製作所安来工場冶金研究所長小柴博士の変らざる指導のもとになされたものであり、また常に鞭撻と指導を賜わつている菊田中央研究所長、芥川東大教授に対し衷心より感謝の誠を捧げるものである。

参考文献

- (1) G. Bulle: Blast Furnace and Steel Plant, 41, 12, p. 1429 (1953)
- (2) 八木: 熔鉱炉による特殊製銑法の研究(八幡製鉄所), p. 72 (1948)
- (3) 中村: 日立評論 34, 1239 (昭 27-10)
- (4) 中村: 日立評論 35, 1259 (昭 28-8)
- (5) 中村, 佐藤: 安来自発研報 M-18, 618 (昭 26)
- (6) W. L. Kerlie: Jou. of Iron and Steel Inst. 1, p. 9 (1951)
- (7) T. Koots und W. Oelsen: Arch. für das Eisenhüttenwesen, 2, p. 1 (1951)
- (8) Körber und W. Oelsen: Stahl u. Eisen, 52, 6, S. 133 (1932)
- (9) J. P. Morris: Jou. of Metals, 188, p. 317 (1950)
- (10) B. W. Sherman and J. Chipman: Trans. A.T.M.E. 188, p. 597 (1950)
- (11) 的場: 製鋼(二, 三の基礎的反應)(日本金属学会刊) p. (1950)
- (12) Bardenheuer u. Peller, Mitt. K.W.I. f. Eisen H. 16, S. 77 (1934)
- (13) H. Schenk: Phys. Chem. der Eisen I. S. 238 (1932)
- (14) 的場: 鉄と鋼 20, 12, p. 837 (1934)



特許の紹介



特許第208025号

黒羽逸平
桜井恒文

検鏡試料切削装置

この発明は、試料支持器1を固着した主摺動子2を平板状棒体3の表面に摺動自在に配置し、上記棒体の裏面には補助摺動子4を摺動自在に配置し、これら摺動子の一に設けた筒体部5を他の摺動子に嵌合せしめかつこれら両摺動子間にバネ6を張架して両摺動子をして棒体3を挾圧せしめかつ上記試料支持器に切削刃7を対向せしめたものであり、両摺動子2, 4はバネにより棒体3を挾圧しているものであるから摺動子が磨耗してもななら調整を要することなく主摺動子2は常に棒体3の表面に沿つて平面運動し切削面が常に平坦となるものである。本発明は、弾性変形を利用して切削刃7に送りを与えるという特許第197729号と相俟つて、極めて能率よき電子顕微鏡用試料切削装置すなわち超マイクロームを完成したものである。(田中)

