

鐵と鋼 第十七年第一號

昭和六年一月二十五日發行

論 説

鎔鑄爐に於ける化學反應

(日本鐵鋼協會第五回講演大會講演)

儀 國

ABSTRACT.

In this article the author summarizes and reviews various results of experiments about the chemical reactions in the blast furnace, which have been recently reported abroad or in this country. He gets the idea that the real tap metal could be only performed at first during stay in the bottom of the furnace. Thus to produce a low silicon pig iron with a low sulphur content in the modern blast furnace, some of silicon in pig iron should be eliminated before tapping by the action of iron oxides in slag covering the metal in the bottom.

目

- 緒論
- 鐵鑄石中鐵分の還元及骸炭の燃焼
- 鐵分以外諸成分の還元
- 鑄滓の生成及爐底部に於ける酸化作用
- 結論及低珪素銑の製造

1. 緒論

本年6月17日八幡製鐵所洞岡第1鎔鑄爐吹立に際して本邦の製銑工場に於て實際の仕事に責任を持つて居らるゝ技術者諸氏が八幡に集つた、此好機會を利用し鶴瀬銑鐵部長の主唱に依り同18日製銑技術座談會が開かれた、⁽¹⁾ 真に有意義の會合である。私は幸ひ之に列席することが出來て大に仕合であつた、居ながら本邦各工場に於ける鎔鑄爐の現狀を知り得たのみならず、目下各技術者の間に各自の抱かるゝ問題の發表を聞き大に得る

所があつたのである。

現在歐米殊に米國の鑄山局、⁽²⁾ 獨逸の鐵鋼協會⁽³⁾ 夫に英國製鐵鋼業組合⁽⁴⁾ 等に於て鎔鑄爐に關する研究が行われ、夫々其發表が盛であるし。又實地に於ても米國、獨逸國に於ける1,000噸吹の爐が築造せられ米國にて當時存在する最大爐の爐底の直徑8.38米⁽⁵⁾ に達するものもあり、又獨逸にては左程に爐を大きくせざるも其內容830立方米のもので、⁽⁶⁾ 平均日々1,100噸の銑鐵を產出し、何等屑鐵を加ふることなく、其品位僅かに44%の鑄石を使用するに留まると云ふことで、而して獨逸の工場にては銑鐵1噸當り骸炭はトーマス銑の場合平均800匁になつたと云ふことである。本邦に於ける製銑技術も決して此等に敵て見劣はなく常に此等世界技術の尖端を逐ひ進んで居る、本年

3月には鞍山製鐵所に於て新に500噸の爐の吹立があつたし、又6月に八幡に於て同様の新爐が作業を始め從來何れも順調なる操業をなし豫定の行程を辿つて居る。製銑技術に於ても各製鐵所にて從來含有珪素分の少なき鹽基性銑鐵の製造があるが特に本年6月に至り八幡製鐵所にて完全に之が製造問題を解決した、このことは本邦の劣悪骸炭を以て或は至難とせられた此仕事に成功せられたことで誠に本邦製銑技術上の1新區劃を成すものと考える。そこで本日茲に鎔鑛爐内部に於て裝入物の受くる變化特に「其化學作用に就て近來の研究結果を述べて如何に今日夫が論議せらるゝか」を紹介して之に關して自己の卑見を述べたいと思ふ。

2. 鐵鑛石中鐵分の還元及骸炭の燃焼

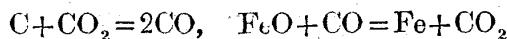
鑛石中の鐵分は重にCO瓦斯に依り還元せらるゝことは周知のことであり、夫に關する反應の平衡狀態に關する研究の發表は澤山にある、本年英國のボーン氏等⁽⁷⁾が今迄の調查研究の結果を纏めて居る、其内に京都の松原教授が10年前に公にせられた有力なるものがあり、殊にボーン氏の得た結果は松原氏のものに近いのは誠に喜びに堪えないのである。實際問題として鎔鑛爐操業に於て瓦斯の成分と鐵鑛石の成分との關係は到底此等平衡狀態にはならぬので、常に此狀態より瓦斯中のCOが15%位多いとのことは昔時既にブリスカーフ⁽⁸⁾が云ふて居るし、又近時の爐内の實際調查に於て後程述ぶる書類にて明かるることは止むを得ない。此等の平衡狀態から相當喰ひ違ふ點、殊に鐵鑛石が還元せらるゝ迄に至る其反應速度は、色々の條件に依り變化すべきである、即ち鑛石の塊の大小如何の影響、其塊の組織の粗密如何や、

即ち氣孔の形狀大小など、又鐵分以外の雜物の成分如何、夫と鐵分との混合狀態等々が還元の進む速度に影響があると思はれる、之が實際の作業に必要なることであるが研究が複雜で此方面には尙進んで居らぬ。先年自分の處にて北海道の沼鐵礦に就て還元が外部より内部に進む状況を調べたが、定性的のものに過ぎない。⁽⁹⁾ 最近の前陳のボーン氏等⁽⁷⁾は英國の2種類の純粹な赤鐵礦を探りて1/4乃至1/10吋の大さに碎きて鎔鑛爐瓦斯即ちCO 33.3%, N₂ 66.7% のものを加之も之を豫め加熱して、丁度爐の操業と同様の速さにて通過せしむる爲め高速度に此等の瓦斯をポンプにて循環させて實驗した、夫に依ると瓦斯の成分が平衡狀態より違つて居る程還元速度は大である、併し還元が或る程度進めば其速さの割合が下がる、OC₂ が7.5%以下ある瓦斯の時に鑛石の還元割合40乃至60%の時に一寸恒數になる癖があると云ふて居る、此等は現に此難問題の豫備試験の結果を發表したもので、將來大に其結果に進歩を見ることと思われる。

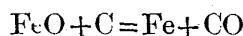
併し實際鎔鑛爐に於ては何程かの鐵分は未還元のまゝ爐の下部に降下するのでそこで骸炭中の炭素又は銑鐵中の珪素にて還元せられ始めて金屬鐵になるのは免れぬことである、所謂直接還元を受ける。抑而普通の場合に何程其割合があるかは後程に云ふ骸炭中の炭素分の何程が送風に依り燃焼せられるかに關係を持つて居る、蓋し骸炭中の炭素は送風中の酸素以外に鑛石中の鐵分、満倅分、珪酸等の酸素の爲め瓦斯化せらるゝものである。

其以外一部は銑鐵に行かねばならず、尙爐の上部に於て骸炭はCO₂の爲めに燃燒するので、此

骸炭の燃焼に關する研究⁽¹⁰⁾は澤山にある。夫で生ずるものは CO であるから此反應と還元反應とを組合せて見ると、



以上の 2 つから



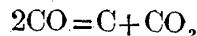
恰も直接還元の形ちに成るので、此骸炭が CO₂ の爲めに瓦斯化することを爐の上部に於ける直接還元作用と云ふて居る。そこで骸炭中の何割の炭素が實際爐内に於て鑛石を直接に還元する爲め消費せらるかはマテシウス氏は⁽¹¹⁾ 14.5 乃至 58.5% と計算し。又此數字と大略逆の割合になるか骸炭中に存在する炭素量の幾割か爐底に於て送風中の酸素の爲めに燃焼せらるゝか之を段々と出してある、即ち獨逸ルール地方⁽¹²⁾の骸炭にて鑛物用、赤鐵鑛及鹽基平爐用銑鐵を吹く場合先づ 80%、トーマス銑鐵の時に 75% 位となつて居り、ハウランド氏は⁽¹³⁾ 骸炭の消費量に關係なく直接還元に費さるゝものは銑以外の元素の還元を含みて 17% 内外で、而して羽口前での骸炭の燃焼する量は全燃料中の 78.7% 乃至 75.9% と云ふし、最近ワグネル及ブルレ氏⁽¹⁴⁾ はザール地方の骸炭にてトーマス銑鐵を吹く場合に間接還元の割合は約 69% に達し、羽口前にて燃焼する炭素の割合は 81% に及ぶと云ふて居る、此等の割合は全く爐外に出づる廢棄瓦斯の成分や裝入物等の成分から計算するもので、色々の方法がありマウラー教授⁽¹⁵⁾が此等の諸法を比較して報告して居る。併し此等の計算にて直接還元に使用せらるゝ炭素の總量は明かにても、其内で鎔鑛爐の底部に於ける分が何程になるか即ち鑛石中の鐵分が充分に還元せられずに爐の底に何程下るべきかは到底之を知ることは出來

ない、曩に示したハウランド氏⁽¹³⁾の論文中の評論にてマテシウス教授は

總直接還元中	鹽基性銑 の 場 合	鑛物用銑 の 場 合
爐の上部に於て%	30	75
爐の底部に於て%	70	25

と云ふて居るから鹽基性銑の時は裝入物の降下が早いから可なり澤山爐の底部にて始めて鐵に還元せらるゝことであり、後に述ぶるが如く其還元劑は今日の珪素少なく加之も硫黃少なき銑を造る鎔鑛爐に於ては骸炭でなく寧ろ銑鐵中の珪素であると思われる。

堵て爐の上部に於て鑛石が還元せらるゝに CO の爲めであるか、又は沈積せる微塵炭の爲めであるかは色々の説がある、CO は爐を上るに從ふて



炭素を沈積する、之は鐵、低酸化鐵等の存在の爲めに觸媒作用を受けて盛に進行する其溫度は 350 乃至 550°C である、ボーン教授⁽⁷⁾は此等微塵炭の爲めに鑛石が可なり澤山に還元せらるゝものとし、實驗に於て 750°C にては炭素の還元作用は CO の夫の 10 倍あると證明して居る、而してキンナー、ロイスター及ジョセフの三氏⁽¹⁶⁾は骸炭が羽口前面に於て燃焼して出來た瓦斯中の總炭素の 20% は爐上部にて沈積すと云ふから伸々多量である。併しバンセン氏⁽¹⁷⁾は銑鐵 100 kg に付沈積炭素量は僅に 1.88 乃至 0.75 kg であるから還元などの問題に入らぬと云ふて居る、此等の數字に就ては尙講究を要すると思ふ。

爐底部に於て骸炭の燃焼し、其の生成せる瓦斯が如何に爐内を上昇するかに就ては從來屢々調査せられて居る、レビン及ニード兩氏⁽¹⁸⁾が約 20 年前に爐内より精細に瓦斯を採取して分析せる以來獨

逸殊に米國鑛山局に於て施行せられて報告⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾
⁽²⁰⁾が出て居る、夫に今迄の調査報告が纏めてある。爐に裝入せられし骸炭は漸次爐内を降下するに際し、熱せられ又瓦斯の作用を受くることは前に述べた、斯くて白熱せられたものが羽口面に何程来るかに就き既に述べた、此骸炭が如何に羽口にて燃焼せらるゝかキンネー、ロイスター及ジョセフ⁽¹⁶⁾氏の結果を上げる。日產鑛物用銑鐵 324 噸の鎔鑛爐にて爐床徑 4 米 39 穰、羽口先端距離 4 米 11 穰を有するもの、羽口 152 穰徑のもの 12 本を供へ送風溫度攝氏 513.8 度、風壓 1 平方吋 16.85 ポンドとす、溫度は羽口面に於て爐壁は攝氏 1,534 度中心部 1,250 度である、空氣中の酸素が全部 CO となる時、其瓦斯の割合は 84.34% となるべく夫が爐の中央に於ては増して居る、即ち羽口面では 66% となり 65 穰上つた中央で 50 乃至 60% となつて居る、之は羽口面に於て鑛石又は鑛滓中の成分の直接還元又は青化物を造る爲めと云ふて居る、而して酸素及び CO₂ の存在する區域を決定して居る、曩にキンネー氏等⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ は爐底に於て風壓を 1 氣壓とするも 1/4 氣壓とするも殆んど同様で羽口先端を距ること 100 穰迄のみが酸化帶である、即ち風壓の如何に拘らず、燃焼せらるゝは爐の周圍 1 米の幅を有する環狀帶であると報告して居る、之が爐底にて一定時間に燃焼し得る骸炭の量は昔から考へた様な底部の面積に比例する、即ち面積から鎔鑛爐の 1 日の生産力を計算することは間違で寧ろ爐底の直徑に比例するとアイヘンベルヒ氏⁽²¹⁾が唱導せるに一致する、氏は獨逸の 173 の爐に就て實例より斯く述べて居る。之を要するに骸炭が空氣以外の爲めに瓦斯化せらるゝ總量の見當は略ぼ付いてあるが、其内底部で何程、

上部で何程といふ點は不明である。

而してキンネー氏等報告には爐内の全部に亘つて CO と CO₂ の成分を圖解して上げてある。

3. 鐵分以外諸成分の還元

爐内に於て還元せられたる鐵に何時炭素が入りて夫が銑鐵に成るか、鐵は高溫度に於て固體のまゝで可なり多量の炭素約其 1.7% を吸收し得るものである、夫以上になれば 1 部は鎔融する然るに還元程度に成つた鑛石と骸炭とは其接觸する面が多くないから、其銑鐵中の炭素の舊住居は寧ろ前記の沈積炭素に求むるか、而して之が多少とも還元作用に働くとすれば、他に考ふべきは、鐵に入るべき炭素は爐内を上昇する CO 瓦斯に求めねばならぬ、既に松原教授⁽²²⁾ 其他は此等の平衡狀態を發表して居らるゝ、此等は鎔銑爐に於て屑鋼を裝入してセミスチールの如き特殊鑛物を造る時に同様の問題がある、本部に於ても屢々論ぜられ鐵と鋼⁽²³⁾に出て居る。

珪素、満僕、磷及硫黃等が夫々還元せられ、何時鐵に入りて銑鐵を構成するかに就て又議論がある、其内前三者の還元せらるゝは案外低き溫度にて既に還元せらるゝ事實はマイエル氏⁽²⁴⁾ の實驗で明かる、即ち純粹な鐵と種々此等元素の酸化物を混じ色々の還元劑にて、攝氏 900° 乃至 1,200 度にて處理すれば、満僕は最も還元し易く固態炭素を用ゐた場合既に 900 度にて、磷は 1,050 度、珪素は 1,100 度にて夫々還元し始められ、満僕は 8% 迄、磷は 7.97% 迄、珪素は 1.32% 迄入つた、之をヴュスト氏⁽²⁵⁾ は引用して爐内に於て銑鐵の出来るのは可なり上方で、即ち從來考へて居た羽口直前より上部に位すると論じて居る。田中清治氏⁽²⁶⁾ はスポンデ鐵と木炭とを混じ CO₂ にて

還元試験を行ひしに珪素は極めて少量還元せらるゝのみなるが今瓦斯を窒素にて置換せしに其還元せらる程度大となることを知つた。

珪素の還元に就き骸炭の灰分が著しく影響することをロイスター及ジョセフ兩氏⁽²⁷⁾は述べて居る之は羽口前に於て骸炭が燃焼せられて灰が獨立し作用せらるゝことに基くか、キンネー氏⁽²⁸⁾は珪素量と骸炭灰との關係は少ないと云ふて居る。併し考へて見ると骸炭の灰の性質に依ると思ふ、即ち骸炭が長時間に亘りて高熱せらるゝ時は灰は或は鎔結して最初散布したものが集塊を成すかも知れないし、又骸炭の炭素自身の爲めに殊に灰が鐵分を含む場合珪素は還元せられて珪素鐵と成ることがあると思われる、之は實驗する必要があるが、斯くせば灰分から可なりの珪素が銑鐵中に羽口水平面に於て入ることになる。

兎に角此等の元素が爐の何れの部分に於て既に銑鐵に入るべきものは、爐の色々の位置より試料を採集して見れば良いので、近來外國にて殊に米國の礦山局及び獨逸の鐵鋼協會の鎔鑄爐委員會の手で施行せられて居る。

各々數年來施行し獨逸にては昨年以來3つの報告が出て居る、然るに伸々其結果に依り實際のものを推測するのは困難である、獨逸のスター、アイゼン⁽²⁹⁾には之に關し述べて居る、即ち一度に採取する試料の量が少ないので、先づ經驗上何程採取すれば之に依り適當に爐の狀況を判定し得るかを知る必要がある、次に何回採取すれば良いか、又試料には鐵粒、鑄石、骸炭等が相混合して居るから、之を充分に能く選り分けて分析すると云ふことが一困難のことであるとしてある。

先づ此等實驗に就て爐の上下色々の位置より試

料を採取せしものを上げる、米國のキンネー氏⁽²⁸⁾は1日327噸の鑄物用銑鐵を造る鎔鑄爐にて羽口面より裝入面迄の高さ19米19纏、爐底の徑4米39纏を有するものにて試験し、獨逸國のバンセン氏⁽¹⁷⁾はトーマス銑鐵を造る鎔鑄爐にて爐底の徑5.5米の大さを有するものにて試験した。キンネー氏に依ると、鑄石が爐内に於て還元せらるゝ工合を見るに其の含有する鐵分の80乃至85%は既に羽口面上5米83纏の高さ即ちシャフトの底より上1米51纏の個處にて還元せられて居る。而して鐵中に入つた炭素量は此等兩氏の調査せし結果を上げると表の如くなる。

位置(羽口面より の距離 纏)	試料の炭素%	試料の炭素%
+583(シャフト の下部)	1.29	—
+205(非常羽口)	—	1.32
+68	3.19	—
羽口面	3.68	2.81
-65(鎔溝口)	—	4.06
-193(湯出口)	3.39	—
-205(湯出口)	—	3.64
報 告 者	キンネー氏	バンセン氏

以上の結果を見るにキンネー氏の場合には炭素は其3分の1は既にシャフトの下部に於て鐵中に入つて居り此位置の溫度は攝氏853度であるから、炭素がオーステナイトに溶け得る量以上入つたことになる、バンセンの方では非常羽口の處で0.5乃至2.0%平均すれば略ぼ漸く同様の量の炭素が入ることになり著しく少ないので炭素は主に朝顔部にて鐵中に入ることに一致する。

珪素は下の如き値を得た、即ちキンネー氏に依ると、

位置(羽口面よりの距離纏)	+583	+68	羽口面
鐵試料中の珪素%	0.42*	2.55	2.95
同時に抽出せる湯出銑中の 珪素%	1.97	2.92	3.00

(*同時に珪酸を含む恐れあり)

シャフトの下部に於ては珪素は極めて微量か鐵に入るのみで、羽口の上方朝顔の下部に於て全珪

素中の 87% が入り、残りの 12% のみが羽口前面の附近で入ると云ふて居る。バンセン氏の結果は

位置(羽口面より) (の距離 粱)	+205 (非常羽口)	羽口面 (鑄滓口)	-65 (湯出銑)	-205 (湯出銑)
試料の珪素%	1.86	1.33	2.05	0.45

鐵中の珪素と同時に混する珪酸とを分析定量する方法困難なる爲め誤を生ずる恐あると云ふてあるが、珪素は既に非常羽口の處にて澤山鐵中に入り羽口面に於て減じて居る、之は後に述ぶる羽口前の酸化の影響と云ふて居る、尙鑄滓口に於て増加したるは骸炭に依る直接還元の爲めと思われる其後湯出銑は著しく減じて居る、而して爐の同一面上に於ては爐の中心程珪素の量が多い、鑄滓面に於ける生鑄(鑄滓と云わずに斯く云ふてある)には FeO の形で鐵を 7 乃至 10% を含有する其酸化鐵と珪素とが置換せられて湯出銑の珪素が 0.45% に成つたことになる、丁度珪素か 1.6% 減ずるには酸化鐵としての鐵が 6.4% 減することになる、之は後刻尙論することにする、注意すべき現象である。此反応では著しき熱が出る、2 瓦分子酸化鐵で 48,600 カロリーの熱が出でて爐底を温める。

満俺は下の通りである。

位置(羽口面より) (の距離 粱)	試料中の 満俺 %	試料中の 満俺 %
+583 (シャフト) (の下部)	0.22	—
+205 (非常羽口)	—	0.66
+68	1.18	—
羽口面	—	0.86
-65 (鑄滓口)	—	1.55
-193 (湯出口)	0.53	—
-205 (湯出口)	—	1.58
報告者	キンネー氏	バンセン氏

キンネー氏の結果に依れば銑鐵中にある満俺の 3 分の 1 は既にシャフトの下部にて入り、朝顔部に於て著しき增加を示して羽口の上部に於て數倍となるも、鑄滓口面の試料を缺く故判然せざるも羽口面を通過する時に酸化地帶に於て酸化せられ

るものとして居る、キンネー氏も之等を製鋼爐の作業に比して見ると、珪素は湯出銑で於て多少の増加を見るに拘らず却て満俺に於て其半ばを失ふは不可解として居る、後に此等に關し論することにする。バンセン氏の方に於ては満俺は羽口面以下に於て大に増加し之は鑄滓口に来る迄に骸炭の爲め直接還元せられて居る丁度キンネー氏の結果と反対に珪素は減ずるに拘らず此現象を呈するは注意すべきことである。

鱗分に就ては下の通りである。

位置(羽口面より) (の距離 粱)	試料中の鱗	試料中の鱗
+583 (シャフト) (の下部)	0.32	—
+205 (非常羽口)	—	0.58
+68	0.54	—
羽口面	—	1.03
-65 (鑄滓口)	—	1.79
-193 (湯出口)	0.64	—
-205 (湯出口)	—	1.80
報告者	キンネー氏	バンセン氏

キンネー氏の結果に依ると鱗の半分は既に爐のシャフトの下部に於て鐵中に入り、羽口の上部に於ては鱗の 84% が鐵中に來ると云ふて居る。バンセン氏の場合にも同様で非常羽口の部では僅に 3 分の 1 しか鱗が鐵に入らない、重に羽口以下にて之が鐵に來ることになる。

硫黃は裝入せる骸炭より重に鐵中に來るが、夫が爐内に於て其 1 部を揮發して瓦斯中に去るものもあるし、又酸化鐵及鐵又は石灰の爲めに吸收せられ相伴ふて爐下部に下ることは以前にヒルゲンストック⁽³⁰⁾ 又はヴュスト及ウォルフ⁽³¹⁾ 氏等に依り證明された。キンネー氏の實驗結果も之を證明して居る、即ち爐シャフト下部に於て骸炭中の硫黃の 4 分の 1 は逃れ去り其内の 30% は主に石灰石に少量は鐵に入り込む、而して鐵中の硫黃は下の通りになる。

位置(羽口面より) (の距離)	+583 (シャフトの下部)	+68 羽口面
試料中の硫黃%	0.070	0.179 0.072
湯出銑中の硫黃%	0.028	0.041 0.045

であつて爐シャフトの下部に於ては既に多量の硫黃を吸收し、之が羽口上部及其附近にて著しく増し、羽口以下に於て始めて鑄滓の爲め脱硫作用が行はれることになる。

バンセン氏の結果を見ても略ぼ同様なことになる即ち、

位置(羽口面より) (の距離)	試料中 の硫黃%	湯出銑中 の硫黃%
+205 (非常羽口面)	0.33	0.05
羽 口 面	0.42	0.031
	0.088	0.073
	0.221	0.057
	0.29	0.051
-65 (鑄滓口面)	0.047	0.051
	0.069	0.065

である、同氏は曩に述べた如き生鑄と稱して鑄滓とは云わない、而して鑄滓面より採取したものに於て石灰も僅少にして 10 乃至 20% を含むに過ぎないけれど、鐵中の硫黃は羽口面に於て一つの例を除きて銑の夫に比し 5 乃至 10 倍もある、夫が始めて 65 粿を下り鑄滓面に於て銑鐵の夫れに近くなる即ち羽口以下に於て脱硫作用が行われるのは注意すべきことと思ふ。

以上兩氏の發表せる實驗結果を見るに鎔鑄爐に於ては明に羽口以下に於て大なる變化を蒙ることを知つた、夫に關しては尙ヴュスト氏⁽³²⁾の發表があり之は後に述べる又昨年 2 つの發表がある。即ちブルレ氏⁽³³⁾は獨逸鐵鋼協會鎔鑄爐調査委員會小委員に於て今後施行すべき爐中より試料採取方法及研究すべき議論の點を上げ。ラインレンダー氏⁽³⁴⁾は爐内の溫度測定裝置を上げ、又アイヘンペルグ氏⁽³⁵⁾は羽口先端間の距離 3 米 70 粿の鎔鑄爐の羽口面の種々の個所より試料を採取して、爐

の内外に於ける成分の變化を調べて之を湯出の銑と比較して居る、此爐は鑄物用銑及赤鐵鑄銑を製造するもので 10 乃至 15 分間に溜る試料を探りて上部より落下する數量を測定し、爐の外周 1 米の幅の部に下るもの多く中央部に降るものは著しく少なく夫に充分鎔融して居らぬことを述べて居る、而して炭素、満俺、硅素、磷は爐の周圍より中央に至るに従ひ增加する、之に反し硫黃は減ずる、鑄滓は中央に於けるもの白く銑試料も鼠色を呈す、之等を湯出銑鐵に比較すれば、硅素及黑鉛は採取試料より銑鐵に多い、硫黃は却て銑鐵に少ない炭素、満俺及磷は爐周より 80 粿迄のものには銑にある量より少なく、夫より爐の中心に落下する試料には急に增加する、羽口より採取せる鑄滓の成分中 CaO/SiO_2 の比は重に 1 乃至 2 にして石灰分は爐の中央に落ちるものに多く 40% に達する、 FeO は爐の周圍に落ちるもの 50% 以上に達するものありて如何にも羽口前面に於ける酸化作用を證明する如きも爐の中心部に至れば多くの場合殆んど無く 1% 位と成つて居る、此等の結果は前掲せるキンネー氏のものと同様鑄物銑を製造する爐であるから其變化の工合が能く似て居る。

4. 鑄滓の生成及爐底部に於ける酸化作用

鎔鑄爐に裝入せられたる鑄石、石灰石等が相互に熔け合ひて鑄滓を生成するは相當高溫度に達した後でなければならぬ、爐の何れの部に於て鑄滓か出来るかは爐の操業上から色々と變ると思はれる。前記米國キンネー氏⁽²⁸⁾の數字を見るに成るべく同時に出了ものは、

位 置	SiO_2	Al_2O_3	$\text{CaO} + \text{MgO}$	S	FeO	MnO	
シヤフトの 下部 羽口	34.00	15.86	27.22	0.32	4.60	—	{炭素を 含む 18%の 24時間 平均}
面上 583 粒							
鑛 潭 (同時の)	34.10	16.70	47.06	1.64	—	—	{24時間 平均}
シヤフトの 下部 羽口	43.20	13.86	41.43	0.96	—	—	
面上 583 粒							
鑛 潭 (同時の)	34.60	16.70	46.56	1.64	—	—	{24時間 平均}
朝顔の下部 羽 口 面	37.38	16.21	39.25	1.81	0.67	0.20	{2個の 平均}
上 68 粒							
鑛 潭 (同時の)	35.45	21.84	40.27	1.24	0.49	0.36	
羽口面にて	36.55	15.02	43.46	0.77	1.89	0.91	{爐の中 心より 1日の 平均}
鑛 潭 (同時の)	36.80	17.20	44.04	1.72	—	—	{平均}

であつて、鑛物用銑鐵を製造する爐である爲め、爐内シヤフト下部に於て可なり熟した鑛潭を得て、石灰石を可なり混熔したものに成つて居る、此處の溫度は僅かに攝氏 853 度であるから少し其結果に疑を存する、鑛石と石灰石とが塊状のまゝ又は多少石灰が粉狀になつても夫が相融合する機會は少ないとと思ふ、朝顔部の下部に於ては他の例を見ても殆んど完全な鑛潭と成つて居る、羽口面に於て始めて自由に鑛潭中に入り得る骸炭中の灰分は如何になりしか之も疑はれる、此場合に骸炭中には原のものに灰分 17.9% かシヤフトの下部に至り 25% 乃至 33% となり湯出口より取出せし骸炭には灰分 50% 内外とあるから之が鑛潭中に伸々大なる影響を與えねばならぬ。元來爐内朝顔以上に於て總ての石灰が鑛潭に入るとすると、未だ骸炭の分が仲間入りせぬ時は著しく鹽基性のものゝみ出来ることになる、爐の調子が狂つた時にこんな事もあり得ると思ふ。それであるからキンネー氏の場合は骸炭中の灰分を除きたる鑛石其他の鑛潭生成物に相當する丈石灰を鎔合して居て、残りの石灰と骸炭中の灰とが羽口面に於いて別に鑛潭を造つたと見ねばならぬ。

今兼二浦の爐と八幡の爐に就て骸炭の灰を除きて全部の石灰が入つて出來た鑛潭を計算して見た

兼 二 浦	同 上	八 幡
鑛物用銑	鹽基性銑	
SiO_2	25.96	27.55
Al_2O_3	9.91	9.05
CaO	54.00	56.00
MgO	5.36	2.95
MnO	2.12	4.45
FeO	2.42	—
CaS	0.25	—

鐵と鋼大正 13 年 同 上 昭和 3 年 8 月
8 月河村賤氏 第 5 鎔鑛爐

何れも著しき高鹽基性のものと成り 0.6 位の珪酸度にて其鎔融點は高く到底爐で吹けないものと思はれる。

兎に角羽口面に於て燃焼に依り曝露せらるゝ骸炭中の灰分が鑛潭に來りて、始めて程良い成分のものと成るのは明瞭である。

ヴュスト氏⁽³²⁾が多くの鎔鑛爐の羽口面から銑鐵や鑛潭の試料を探つて分析したものゝ内鹽基性銑を吹く時の結果を見るに、

	全鐵分	金屬鐵	FeO	Mn	P	S
羽 口 面 (爐の中心)	8.80	6.65	2.77	4.63	0.0	2.53
同 上 (羽口に近し)	10.40	1.80	11.06	3.90	痕跡	0.63
鑛 潭	0.80	0.80	0.0	5.39	0.0	1.90

鹽基性銑の場合湯出銑に珪素満俺共に減少し、加之も羽口面よりの鑛潭に FeO 僅 1% 内外の場合がある。

又トーマス銑を吹く時の鑛潭を見るに、大凡そ Fe 10—25%、Mn 1% 内外珪酸 25 乃至 30% 及石灰 25—30% 位にて湯出銑は羽口面採取試料に比して珪素は 2/3 乃至 1/10 以下になり、満俺は却て増加して 10 倍近くになる。今以上の表中の数字に關して羽口に近きものに逆の例もあるが一般に FeO が多いから送風の爲めに酸化せられたに相違ないと云ふてある、而して羽口面に来る銑鐵

は既に珪素満倅があるから鎔滓には鐵分等は無くなつてからに相違ない。そこで以上の FeO は送風の爲め出來たに過ぎないと云ふて居るが、朝顔部に於ても尙裝入物が充分相互に熔け合ひ製鋼爐の如く作用するとは思はれぬ、夫に鐵が羽口前に酸化し夫が直に隣りの鎔滓に移動するとは思はれぬ、羽口面に於ける銑鐵の酸化は考へ得るも、鎔石中の酸化鐵が其儘降りしと見るが穩當である。之は前のキンネー氏の鑄物用銑鐵の場合と大に異なると考へる。現に前掲のバンセン氏⁽¹⁷⁾の結果に見ても同じことがある、氏は同様珪素分の少なきトーマス銑を吹く爐の場合である即ち

バンセン氏⁽¹⁷⁾爐中採取試料の成分

試 料	金屬鐵	結合鐵	總鐵量	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	合計 ×	平均(爐の内外多數) 數字(試料を平均す)
羽 口 面	8.83	40.45	49.3	1.39	11.17	2.19	14.93	90.51	30. I. 1929 に採取し 8 本 羽口の内 7 本吹く
"	10.0	13.0	23.0	4.0	27.55	2.25	21.27	81.77	同上の日 6 本羽口吹
"	4.71	8.8	13.51	2.43	33.0	0.69	21.07	73.20	1. II. 1929 4 本羽口吹
"	19.0	31.8	48.49	0.69	10.7	2.85	14.54	88.68	17. VII. 1928. 7 本羽口吹
非常羽口面	5.1	18.5	23.3	2.47	13.56	2.22	17.15	64.28	4. II. 1929 及 16. II. 1929. 7 本羽口吹
鎔 漈 口 面	2.16	8.19	10.35	1.50	10.11	1.03	14.37	39.70	17. IV. 1929 7 本羽口吹
"	1.90	11.8	7.33	1.19	11.93	0.90	10.73	41.87	18. IV. 1929. 5 本羽口吹

(×結合鐵を FeO となじ總鐵量を控除しての合計である。)

以上の表は合計 100% に達せぬもの多い、他に Al₂O₃, S, 又は炭素塊等あると思ふ、結合鐵即ち FeO は多きものは 50% に及ぶものあり、生鎔のまゝ羽口前面に來りしを示して居る。

同一羽口面に於ける内外部の試料を見るに、明かに外部のものに FeO 多きものあるが、又然らざることもある。兎に角分析成分の總計が 100% にならぬので他のものが相當多きことである生鎔は充分鎔滓に來り得ないで石灰も含むこと極少のものあり、其内稀に 31.5% のものもあるが多くは 10 乃至 20% である、珪酸も多きものは 55% に達するものある多くは 10 乃至 30% にて、又 FeO の量は 10 乃至 30% なるも 40% 以上に達

するものがある、即ち還元せられずに確かに爐底に降つて居る、之が前掲せる羽口面乃至鎔滓口面で銑鐵中其含有量多き珪素が爐底に於て酸化せられて其量僅に 0.5% 以下の銑鐵となつたものである、之を要するに此等珪素含有量少なき銑を吹く場合には爐底に於て之を酸化作用に依り減少することが明瞭である、之は獨逸に於て施行せる他の研究に於て認められる。

前掲のアイヘンベルク氏⁽³⁵⁾に依ると、羽口面に降る鎔滓の成分中 CaO/SiO₂ は重に 1. 乃至 2 にして、爐の中央に降る鎔滓は色白く石灰を含むこと多く 30 乃至 60% に達するものがある、遺憾なことには

FeO 及 Mn-O に就て記載がない。
爐底に於ける此等銑鐵の受くる

酸化作用は餘程以前から唱へた人もある、ヴュスト氏⁽³⁶⁾⁽²⁵⁾が盛に主張して居る、之に賛成した論者も多いが又羽口前の酸化地帯を通過する時間が僅かの短時間であるから大した影響はないと唱ふる人⁽¹⁷⁾もある。最初ヴュスト氏の例として挙げたものは木炭吹鎔爐に於て洗銑即ち鎔滓中に包含せられた銑には湯出銑に比し珪素は 21% 満倅は 14% 多いと云ふ事實である、又前掲鎔滓成分⁽³²⁾を上げた其時の鐵試料を見るに

	C	Si	Mn	P	S
羽 口 面 (爐の中心)	4.04	3.50	2.64	0.152	0.096
羽 口 面 (羽口に近し)	3.74	1.64	1.61	—	—
銑 鐵 (湯 出 し)	4.21	0.75	3.61	0.102	0.044

之に依ると如何にも羽口に近く送風の爲めに酸化せられたと思われ、而してヴュスト氏は羽口より入りし送風中の酸素は其 10 乃至 15% は急に減却す、之れは夫が鐵等の酸化に消費せらる爲めと論じて居る。併し他面には逆に考へらるゝことは爐の中心部にては還元作用が旺盛である爲め、珪素等は多分に還元せられて其試料に多い、之に反し爐の周圍に近く降下する鑛滓には FeO が多い、殊に珪素等に關しては例令羽口附近にて鐵試料が酸化せられても其内の炭素が先づ燃焼除去せられねばならぬこともある。兎に角爐内羽口前面に於ける酸化地帶に於ては所謂轉爐作用と稱する降下鐵試料が其一部酸化作用を受くることは事實と認めねばならぬ、唯夫が全反應に及ぼす程度が今日問題と考へる。

前に屢々掲げたる調査研究の結果を綜合すると、鑛物用銑の如き珪素多き銑を製造する場合には、既に朝顔部に於て鑛石は充分に還元作用を受け、相當の鑛滓を形成し、之に反し、鹽基性やトーマス銑の如きものゝ場合に於ては未だ其反應作用完全ならずして生鑛のまゝ相當多く爐底に降下すと思はれる、斯くして鑛滓は爐底に降りて鐵に作用するのである。

鐵はシャフト部以外朝顔部に於て還元せられ、同時に珪素、満俺を吸收する、之は朝顔部では全部の裝入物が一樣に反應することの出來ないから局部々々に於て一方鐵分が残つて居ても他方には進んだ還元作用が行われると見べきである、羽口前面に於て送風の爲め酸化作用を蒙ることあるも、夫よりは以下の爐底に於て骸炭層主に銑鐵の上に乗つて居る鑛滓の爲めに作用を蒙るものと思ふ、丁度平爐鎔解作業と同一で、其場所の溫度の高低

と鑛滓の成分が問題の重なるものである、唯其零氣が還元瓦斯にて包まれ其溫度が著しく低きの相違がある、溫度は湯出銑の保有する溫度を見ても明かるが攝氏 1,500 度を越ゆることは尠ないと考える。

鐵中の炭素は一般に爐底に於て增加するか、其割合は色々である、又鑛滓口面以下で減じた例もある。珪素量に關して目的のものが鑛物銑の如き珪素多き場合は爐底に於て却て增加するが其量は少ないに反し、鹽基性銑の如き珪素少なき場合は爐底に於て 1/2 乃至 1/5 になる。満俺は兩者に於て爐底のものに著しく増加した例があるが、又 1/2 に減じたこともある、磷に關しは其含有量少なき銑に就ては羽口面以下餘り相違は無いが、トーマス銑の如きに於ては羽口以下鑛滓口面迄に於て增加する其以下にては變らない。硫黃分は朝顔部に於て充分に鑛滓に逃れて居らぬ。羽口面に於ても同様であり其以下にて脱硫作用働き羽口面又は朝顔部下方のものに比すると銑中の硫黃は 1/2 乃至 1/4 に下つて居る。

斯く論じて見れば今日操業する鎔鑛爐の或者に於ては鑛石中の未還元の鐵分がある、即ち爐底に鎔融せる鑛滓中の酸化鐵の幾分は從來考へた様に直接に骸炭のために還元するのでなく之が重に銑鐵中の珪素を少なくする原因に成ると認める、鎔鑛爐作業に於て朝顔部の溫度を充分高めて置いて送風量を多くして裝入物の降下を速かにせば鑛滓口面以下の爐底の酸化作用が行われ珪素分少なき加之も充分石灰が働けば爐底に於て硫黃分の少なき銑鐵を得ることになる、爐内に平爐滓又は厚銑鋼滓の如き珪酸と鐵とを含む裝入物を與ふるは此際最も好むものと思考する。又釜石にて佐比内鑛

石にて吹くと珪素少なき銑となり、之に反し新山鑄石にて操業せば珪素多き銑となることに一致する。爐底に於ける酸化作用に於て丁度平爐工場に行われる鎔銑の精洗作業を應用して考へれば良いと思われる、普通の場合珪素は先づ酸化するが、満俺も同時に多少共酸化するが普通である、鎔鑄爐々底に於ては鑄滓に酸化鐵相當ある時は著しく珪素を減するは同様であるが、鑄滓口面以下満俺は先づ變らない、之が頗る精洗作業と異なる點である。此等の關係は鑄滓其ものゝ化學成分に關聯して調ふる必要がある。

銑鐵精洗の例は獨逸の場合含磷量が多く、炭素量⁽³⁷⁾ 3.5% のもの 1.6% に落ち珪素量 0.73% のもの痕跡となり、満俺 1.67% のもの 0.17% に、磷分 2.09 のもの 0.20% になつた時の鑄滓は、珪酸 17.2% Fe 分 6.64% MnO 7.45% 石灰 41.13% であり、又ペテルセン氏⁽³⁸⁾に依れば炭素は 0.5% 丈減じたのみで珪素は殆んど無くなり、満俺 1/5 と成り磷分は 0.6% のものか 0.1% 以下に成つた時に、鑄滓の成分は鐵 8 乃至 10%、満俺 16 乃至 18% 磷分 2 乃至 13%、珪酸 20%、にて石灰は残りの大部分を占むると思われる。此等は銑鐵に働いた跡のものであるが著しく鹽基性質のものである。

クレメント氏⁽³⁹⁾の最近公にせる著書に依れば珪素、硫黃共に少なき銑鐵を吹くには 2 つの方法がある、其 1 は充分鹽基性の鑄滓にして尚銑に含まれるゝ満俺 1.5% 位にし而して燃料を多くする、他の 1 つは充分硫黃分を吸收し得る範圍に鹽基性を下げて爐を低熱に吹くのであるが、之は爐の調子を取るのが困難であると云ふて居る、之は從來より唱えられる普通のことである、間違つては居ら

ぬが、爐底の反應の方面より見ると、鑄滓に石灰多きものは硫黃を充分吸收して銑鐵を清淨にして珪酸の燃焼を助け之に反して満俺を還元して銑鐵に入ると常識的に思われる、之は丁度鎔鑄爐々底と同様なる狀態の下に實驗する必要がある。

5. 結論及低珪素銑の製造

鎔鑄爐内の化學反應に就て近年各國の注意を引き其研究發表せらるゝもの多く特に爐内より直接に試料を採取する實驗盛に施行せられて居る。此等實驗は歐米に於て唱えらるゝ如く實施上頗る困難を伴ふものなるを以て直に其結果を引用して爐内の様子を判定することは稍々早計に失する嫌あるも、著者は此等實驗に依り得たる事實を基として低珪素銑製造の原由を考えて見た。即ち爐内羽口前面に於ける送風の爲め鐵試料の酸化せらるゝことあると同時に、一層重大なる反應は寧ろ羽口以下の部にあるので、爐底に堆積せる白熱骸炭の爲めの作用、特に其下方に存在する鑄滓と銑鐵の相互間の反應に依りて湯出銑の成分が決定すべきことを指摘した。

今日の鹽基性又はトーマス銑の如き低珪素銑にして含有硫黃分の少なき銑を製造する場合には爐底に来る鑄滓に酸化鐵を残さねばならぬ、そこで之を遂ぐるには羽口上部に於て鑄石の一部が未還元のまゝ残り、之が羽口以下にて骸炭層を通過するも其儘に爐底に降るとせねばならぬ、斯かる状態と爲すには鑄石の或るものは鐵は勿論珪素、満俺迄還元せらるゝに拘らず、他のものは尚鐵分が還元せずに残ることに成る、之は頗る考え難きことなるも、爐内に於ける鑄石の各塊が反應を受けることの不揃に期せねばならない。そこで此不揃なる現象を惹起すべき原因は下の 2 つのことによ

ればよいと考へる。

1. 装入鑛石中殊に還元し難き性質のもの即ち其組織緻密にして磁鐵鑛或は珪酸鐵等が存在すること。
2. 爐内に於ける装入物の降下速度が大なること、即ち一定時に比較的多量の空氣を送入して鑛石が還元作用に預るべき時間を少なくすること。

本邦に於ては灰分の多き骸炭、種々なる鐵鑛石等特殊なる原料の外、從來施行し來りし操業法がある、之等の材料を以て各種の實驗を行ひ、鎔鑛爐内部の化學反應を一層明瞭にすることは、銑鐵製造技術上の急務なりと考ふる次第である。

- (1) 鐵と鋼、昭和 5 年 11 月
- (2) Technical Papers, Bureau of Mines 又は Trans. of Amer. Inst. of Min. and Met. Eng. にあり
- (3) Archiv für Eisenhüttenwesen. Unterausschus für Hochofenuntersuchungen, Verein deutscher Eisenhüttenleute にあり
- (4) Journal of The Iron and Steel Institute, 1927, No. 1 and 1930, No. 1, National Federation of Iron and Steel Manufacturers の催にて
- (5) McKee, The Iron Trade Rev. Nov. 28, 1929, p. 1370.
- (6) Petersen, Stahl und Eisen, 30 Mai, 1930, s. 787.
- (7) Bone, Reeve, and Saunders, Journ. of the Iron and Steel Inst., No. 1. 1930.
- (8) Brisker, Stahl und Eisen, 1908, Nr. 12.
- (9) 俵國一, 鐵と鋼, 大正 7 年 8 月
- (10) Journal of the Iron and Steel Inst. 1928, No. 1, p. 145.
- (11) Mathesius, Die Physik, und Chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens, p. 236 の次表
- (12) Evans und Bailey, Archiv. Eisenhütte, Heft 4, Oct., 1928.
- (13) Howland, Trans. of Amer. Inst. of Min. and Met. Eng. 1917, p. 339.
- (14) Wagner und Bulle, Archiv Eisenhütte, Heft 6, Dez. 1929.
- (15) Maurer, Archiv Eisenhütte, Heft 5, Nov. 1927.
- (16) Kinney, Royster and Joseph, Tech. Paper, Bureau of Mines, No. 391, 1927.
- (17) Banssen, Archiv Eisenhütte, Heft 4, Oct., 1929.
- (18) Levin und Niedt, Stahl und Eisen, Dez. 28, 1911.
- (19) Perrott and Kinney, Trans. of Amer. Inst. of Min. and Met. Eng. 1923, p. 543.
- (20) Perrott and Kinney, Blast Furn. and Steel Pl. 1925, p. 243.
- (21) Eichenberg, Archiv Eisenhütte, Heft 1.Juli, 1929.
- (22) 松原厚, 水曜會誌, 第三卷第五冊 Trans. of Amer. Inst. of Min. and Met. Eng. 1921, p. 3.
- (23) 鐵と鋼, 昭和 4 年 12 月, 鑄物號
- (24) Meyer, Bericht d. Kaiser Wilhelm Inst. für Eisenforsch. Band IX.
- (25) Wüst, Journ. of the Iron and Steel Inst. 1927, No. 2.
- (26) 田中清治, 鐵と鋼, 昭和 4 年 3 月
- (27) Royster and Joseph, Trans. of Amer. Inst. of Min. and Met. Eng. 1921, p. 554.
- (28) Kinney, Tech. Paper, Bureau of Mines. No. 397, 1926.
- (29) Stahl und Eisen, 5. Dez. 1929.
- (30) Hilgenstock, Stahl und Eisen, 1893, pp. 451-452.
- (31) Wuest and P. Wolff, Stahl und Eisen, 1905.
- (32) Wuest, Stahl und Eisen, 13 Sept. 1928.
- (33) Bulle, Archiv für Eisenhütte, Heft 3, Sept., 1929, p. 169.
- (34) Rheinländer, Archiv f. Eisenhütte, Heft 8, Feb. 1930, p. 487.
- (35) Eichenbug, Archiv f. Eisenhütte, Heft 5, Nov., 1929, p. 325.
- (36) Wüst, Metallurgie., 1910, Vol. VII, p. 493, Stahl und Eisen, 1926, vol 66, p. 1213
- (37) Hütte, Taschenbuch für Eisen. 4 Auflage, p. 534.
- (38) Petersen, Stahl und Eisen 1910, S. 38.
- (39) Clement, Blast Furnace Practice, III. p. 52.