

不利な點があるが之は砂鐵には不可避の問題であつて特にスポンヂ鐵を作る爲の不利益ではない。

翻つて之を外國の例にみるに普通鐵鑛からスポンヂ鐵を作り更に之を鐵鋼に變へてゐる例は少ない、従つて吾國でも之が不可能ではない筈である。吾々の研究によつて砂鐵が普通鐵鑛に比しスポンヂ鐵製造に當つて何等遜色ない事が明瞭となつたのであるから、問題は已に實驗室を離れて

了つてゐる。

工業的にスポンヂ鐵を作る還元爐の種類は種々あつて容易にその得失を論斷し得ないのであるが、吾國に幸ひ久慈製鍊所の如き立派な設備がある、之を風雨の浸蝕に委せておくのは實に忍び難いことである。諸賢の深甚なる考慮を希望する次第である。

瓦斯還元法に依るスポンヂ鐵の製造に就て

(第2回砂鐵部會講演)

嘉 村 平 八

一般に鐵鑛の製鍊作業に於て三つの方法があるが、砂鐵製鍊の場合に於ても同様に、次の如き三つの方法の可能性が考へらるゝ。

- 1、熔鑛爐に依る銑鐵の製造
- 2、電氣爐に依る銑鐵又は鋼の製造
- 3、適當なる還元劑を用ひてスポンヂ鐵を製造し熔解して鐵又は鋼とする法

(1)の熔鑛爐に依る製鍊法は、現今製鐵事業に於て一般に行はれて居る方法であるが砂鐵の場合に於ては、其の粉狀なる事、 TiO_2 を含有する事及び其の質が一般に堅緻なりと云ふ物理的性質、等の諸點からして、操業並に經濟的に尙幾多の困難がある、電氣爐製鍊に於ても殆ど同様な困難があるが其の上經濟的に、電力の値段と云ふ重要な問題がある、然しながら是等の二つの方法では、色々の人に依て研究された結果技術的には殆ど解決が出来て居る。

其の方法の主論としては二法共同様で、木炭又は骸炭の如き固態還元劑並に適當な熔劑を加へて還元と熔融精鍊の二つの作業を、同一の爐内で行ふ。

(3)のスポンヂ鐵の製造では還元作用のみを還元爐内で行ひ成る可く金屬鐵の多いスポンヂ鐵を作り、熔解は他の方法に依らんとするもので、此の方法を其の使用する還元劑に依て二つに分つ事が出来る。

- (1) 木炭、骸炭等の固形還元劑を使用する法。
- (2) CO , H_2 , CH_4 等の瓦斯還元劑を使用する法。

スポンヂ鐵の製造

此の方法に就ては澤山の研究が行はれて居る、鐵鑛を還元してスポンヂ鐵の形にし之を熔解して直に鐵又は鋼の形にする、直接法と稱して多くの特許がある、其の理論としては色々優れた點があ

るが未だ大工業的に成功したるものはない、然しながら今後此の理論を工業的に應用する完全な装置が考案せられたならば砂鐵製鍊問題の解決になりはしないかと考へらるゝ、多くの研究の結果に依て知られて居るが如く砂鐵の還元は普通の鐵礦に比して困難であるが稍高温度で行へば不可能ではない。

スポンヂ鐵製造に於て使用する還元劑に固態と瓦斯の二つの種類があるが、何れが有利であるかと云へば瓦斯の方が次の如き理由で優れて居る様に考へらるゝ。

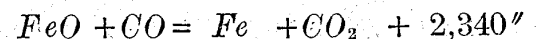
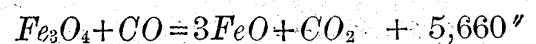
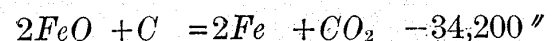
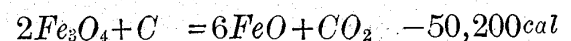
1. 固態還元劑を用ふる場合に於ても還元作用は主として瓦斯に依る反應なる事、
2. 瓦斯の滲透作用に必要な一定時間の接觸を保てば礦粒の大きさに餘り關係がない、
3. 還元温度が固態還元劑に比し瓦斯の場合が低い、
4. 固態還元劑の場合の様に燐、硫黃の如き不純物がスポンヂ鐵中に入る事少く、且つ其の灰分に對する熔劑不要なり、
5. 過剰の還元劑を用ふるを要せず、
6. チタニウム含有の高き鑛滓が得らるゝ、

(1) に就て述べれば固態還元劑では其の反應が接觸面に於てのみ起り、 CO が發生せられ其の一部は更に酸化鐵の O_2 を取り CO_2 となり、鐵又は酸化鐵に對する $CO-CO_2$ の平衡に近い點迄 CO_2 が増し、一方過剰の C があれば直に一部の CO_2 は $CO_2 + C = 2CO$ なる反應に依り CO が再生せられ、更に其の CO は還元作用をする、故に此の場合に於ける C 、 CO に依る還元作用を明かに區別する事は不可能であつて、事實に於ては CO に預る還元作用が多いと私は考へる。此の事

實は色々な種類の還元劑を使用した場合に、木炭の様な $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應速度が早いものが還元速度が早い事から考へても明かである。又例へば熔鑛爐内に於て朝顔部上方の温度は $1,000^\circ C$ 位と考へられて居るが、此の部分では既に 80% 以上の鐵分は金屬状態に還元せられて居る、之は主として還元作用が羽口面で燃えた上昇瓦斯中の CO に依て行はるゝ爲めである、熔鑛爐内に装入せらるゝ 3 吋— 4 吋と云ふ様な大きな塊鑛でも $7-8$ 時間以内で $1,000^\circ C$ 以下の温度で大部分瓦斯の作用に依て還元せらるゝ事が判明する。

(2) は以上述べた熔鑛爐内に於ける還元作用の状態からも窺知する事が出来るし、又は CO 、 H_2 等の瓦斯に依る還元試験の結果^{1) 2)}からも知る事が出来る。

(3) は次の如き C 及び CO に依る還元作用に於ける必要な熱量の比較に依ても知らるゝ。



此の反應熱は其の反應温度に於ける熱量を現はすものでないが、 C の場合の吸熱反應に反し CO では發熱反應であり其の還元作用の難易、還元温度の高低を想像する事が出来る、又事實實驗結果³⁾ に依れば C よりも CO の方が還元温度が低くて宜しい。

(4) 還元劑が瓦斯の形で使用さるれば還元劑から燐の鐵に入る憂は絶對になく又硫黃の入る事も

1)、2) 嘉村：一明治専門學校學報、大正 13 年 Vol. III, No. 1

3) 岩瀬：一金屬の研究、昭和 5 年 Vol. 7 No. 7, No. 11, No. 12

少ない、¹⁾且つ鑛石中の含有磷は還元温度が低い爲め900—1,000°Cでは20—30%は未還元の状態であり熔解の際に鑛滓中に分離する事が出来る加之還元剤中の灰分が鑛滓中に入らない爲め熔解の際に是に對する熔劑が不必要なり。

(5) 固態還元剤の場合には或る程度還元剤を過剰に加ふる事が必要にして後で夫を分離する必要が生じて来るも瓦斯の場合には少量の洩出の外理論的使用量で宜しい、又洩出の點は装置に依て完全に之を防止する事は不可能ではない。

(6) 砂鐵製鍊を工業的に實現する事を可能ならしむる爲めには其の生産費を現在の製鐵事業に於けると、同等若しくは夫れ以下にする事が必要なるも夫は實現困難である、故に經濟的に可能ならしむる爲めには優良なる鐵又は鋼の製造に成功するが、又チタニウム¹⁾の含有多きものでは其のチタニウムの利用法を考へる事が必要で、其の爲めには鑛滓中のチタニウムの含有を成る可く高くする事である。

次に割合チタニウムの含有の多い砂鐵を瓦斯還元法に依り還元して得たるスポンヂ鐵の熔解試験の結果を述べると使用砂鐵は北海道山越並に久慈産のもので次の如き成分のものである。

原 鑛 分 析

種類	Total Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	S	TiO ₂
山越	57.20	31.43	46.75	1.18	5.21	1.17	0.34	0.84	0.053	0.390	12.30
久慈	51.83	29.08	41.70	7.58	4.52	2.08	1.98	1.12	0.326	0.085	8.87

還 元 試 験

種類	重量 瓦	還元 温度 °C	還元鐵 重量 瓦	還元鐵分析			還元 率 %	熔鐵	
				Metallic Fe	Total Fe	Ti		重量 瓦	採取率 %
山越	2,500	1,020	1,913	71.24	74.48	10.3	95.75	1,260	88.10
久慈	450	1,030	355	62.25	66.62	6.75	93.50	217.4	92.40

久慈砂鐵の方が山越砂鐵に比し還元稍々困難である、還元後のスポンヂ鐵を熔解して得たる熔鐵並に鑛滓の成分は次の様である。

熔 鐵 分 析

種類	C	Si	Mn	P	S	Ti	V
山越	0.02	0.033	0.015	0.077	0.010	0.021	0.029
久慈	0.02	0.033	0.018	0.633	0.015	0.087	0.020

鑛 滓 分 析

種類	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	MnO	CaO
山越	19.48	12.14	27.14	0.982	5.43	29.77	0.101	0.906	4.02	tr.
久慈	12.51	31.51	26.21	5.380	2.25	17.63	0.133	0.258	4.02	—

上のスポンヂ鐵熔解に依て生ぜる鑛滓中には熔解用坩堝の浸蝕の爲め坩堝材料混入し、單にスポンヂ鐵のみの熔解に於てスポンヂ鐵中の金屬鐵以外の不純物のみに依て生ずる鑛滓量を知る事が出来ない。然るに還元に依て得たるスポンヂ鐵中に含有せるチタニウム及び磷は熔解に依り全部熔鐵又は鑛滓の何れかに入る、又坩堝材中には是等の二つの元素の含有なきが故に、熔鐵及び鑛滓に含有するチタニウム並に磷の分析結果を知る時は計算に依りスポンヂ鐵のみの熔解に依て生ずる鑛滓の重量を知る事が出来る。

生成鑛滓重量の計算表

種類	鑛滓中 の Ti %	鑛滓重量		坩堝 浸蝕 量	生成 鑛滓 TiO ₂ %	P %	
		Ti より	P より			生成 鑛滓 中	熔鐵 中
山越	17.88	57.6	54.1	34.24	23.36	50.00	64.2 35.8
久慈	10.6	63.7	63.0	38.70	25.00	28.15	91.1 8.9

表中の鑛滓量は何れもスポンヂ100に對する量にして、第3行の鑛滓重量は熔解實驗に於て生ぜるものを熔鐵、鑛滓並にスポンヂ中の含有チタニウム及び磷より計算せるものにして略其の量が等しく是等の計算の結果が正しい事が知らるゝ、生成鑛滓として示せる

量はスポンヂ鐵のみ熔解し熔劑等を用ひず又坩堝

¹⁾ 嘉村:一鋼と鐵 昭和6年 Vol. XVII, No. 2

壁の浸蝕なきものとして生成する鑛滓の量を計算せるものにして、熔解試験の結果に依ればスポンヂ鐵中には少量の未還元の FeO の存在と含有チタニウムは TiO_2 の形よる還元せられ Ti_2O_3 の状態にて存在するもの、如く Ti_2O_3 は極めて強い鹽基性を示し鑛滓の熔融點を低下し、良好流動性の鑛滓を得、熔融鐵との分離極めて良好なるを見たり、故に此のスポンヂ製造法に依る時は、他の熔鑛爐法又は電氣爐法に於けるが如く高チタン鑛滓生成の爲め作業上困難を見る事なく、別に熔劑等を使用するを要せずして表に示せるが如き TiO_2 の含有高き鑛滓が得らるゝ、山越砂鐵中の如く原鑛中の TiO_2 12.3% のものにて生成鑛滓中の TiO_2 は 50% にも及ぶ勿論實際作業に於ては爐床の浸蝕等に依り幾分其の含有の低下を見るべきも、熔鑛爐法又は電氣爐法に於けるが如く熔劑を用ふるを要せず且つ燃料中の灰分が混入しない、又固態還元劑を使用しスポンヂ鐵を製造する場合の様に灰分の入る憂なきが故に極めてチタニウム含有の高き鑛滓が得らるゝ事は容易に窺知することが出来る。従て其の含有チタニウム利用法を講ずる場合に極めて有利なるは言を俟たない。

以上の諸點から考へてスポンヂ鐵製造に於て固態還元劑を使用するよりも、瓦斯還元劑を使用する方が有利である事が判る。

瓦斯還元劑では CO , CH_4 其の他の炭化水素化合物、 H_2 の 3 種があるが、炭化水素化合物の方は $700^\circ C$ 以上の温度になれば分解して C , H_2 となり還元力も H_2 又は CO に及ばぬ。

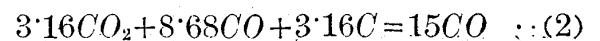
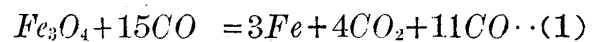
水素瓦斯は還元力最も強くスポンヂ鐵中に全く不純物が入らないと云ふ點からも最も優つて居るが割合高價である、然しながら電解等で副産物と

して生ずる場合、或はコーク、オープン瓦斯、水成瓦斯等から得る事にすれば安價な水素が得らるゝが故に、優良な鐵又は鋼を製造するが如き場合には經濟的に不可能ではない。

次に一酸化炭素はコークオープン、發生爐瓦斯、又は水成瓦斯等から安價に得る事が出来る、或は CO 發生の爲めの特別なる瓦斯發生裝置を考案しても宜しい、瓦斯中に H_2 はあつても差支へなく却て還元作用に有効なるが故に、以上の如き瓦斯中から單に CO_2 を除けば宜しいので最も經濟的方法の様に考へらる。

一酸化炭素還元法に依る熱量の計算

更に一酸化炭素還元法に依りスポンヂ鐵を製造する場合に要する理論的に必要なる熱量を考究し熔鑛爐に於て銑鐵製造に於て必要とする熱量の比較をやつて見よう。今還元作用は實驗上から推定して次の (1) の如き反應で現はされるものとし、生成した瓦斯の一部を瓦斯發生爐に循環せしめ還元に必要な CO を再生するものとし、其の反應は (2) 式で現はさるゝものとする、還元爐の温度を $1,000^\circ C$ とし、瓦斯發生爐の温度を $1,100^\circ C$ 、還元爐より出づる排氣瓦斯の温度を $300^\circ C$ とする。



CO 及 CO_2 の平均比熱は次の如し、

$$CO(m^3) \quad 0 \cdot 303 + 0 \cdot 000027t$$

$$CO_2 \quad 0 \cdot 37 + 0 \cdot 00022t$$

然るときは CO 及び CO_2 の $1kg$ 分子の $300^\circ C$ に於ける熱容量は次の如し、

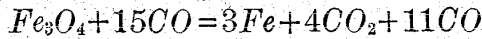
$$CO \quad Q_{300} = 22 \cdot 38 \times (0 \cdot 303 + 0 \cdot 000027 \times 300) \\ \times 300 = 2,088 Cal$$

$$CO_2 \quad Q_{300^\circ} 22.38 \times (0.37 + 0.00022 \times 300) \times 300 = 2,924 \text{ Cal}$$

又 Fe 1kg の 1,000°C に於ける熱容量は、
176.8 Cal

故に 1kg 分子 Fe 中の 1,000°C に於ける熱容量は、
176.8 × 56 = 9,900 Cal

(1) 還元作用に要する熱量



上の化學反應に於て必要なる熱量を計算すれば次の如し。

Fe₃O₄ の分解に依る吸收熱
270,800 Cal - 270,800 Cal

1,000°C に於ける Fe 中の熱量
9,900 × 3 = - 29,700 "

300°C に於ける CO₂ 中熱量
2,924 × 4 = - 11,710 "

" " CO 中 " 2,088 × 11 = - 23,000 "

CO₂ の生成に依る發熱量
68,040 × 4 = + 272,160 "

必要なる全熱量 - 63,050 Cal

∴ 還元鐵 1kg に對し必要なる熱量
63,050 ÷ (56 × 3) = 375 Cal

(2) CO 瓦斯發生に要する熱量

前に述べたるが如き還元後の廢棄瓦斯の一部を瓦斯發生爐に導き CO を發生せしむるとすれば次の反應に依て現はされ、理論的に必要なる熱量の計算を行へば次の様になる。

$$3 \cdot 16CO_2 + 8 \cdot 68CO + C = 15CO$$

$$-(3 \cdot 16 \times 97,200) - (8 \cdot 68 \times 29,160) + (15 \times 29,160)$$

$$\hline -122,861$$

CO 發生に必要なる熱量 - 122,861 Cal

1,100°C に於ける CO 中の熱容量
15 × 22.38 × (0.303 + 0.000027 × 1,100) × 1,100. = - 123,000 "

合計熱量 245,861 Cal

還元鐵 1kg に對する CO 瓦斯發生に必要なる熱量
245,861 ÷ (56 × 3) = 1,460 Cal

故に理論的に金屬鐵 1kg に對し必要なる熱量は、

Fe₃O₄ の還元に要する熱量 375 Cal

CO 瓦斯發生に必要なる熱量 1,460 "

合計 1,835 Cal

次に發生爐より高熱 CO 瓦斯を直に還元爐に導くものとし其の還元爐に入る溫度を 1,000°C とすれば、CO に依て還元爐内に入る熱量は次の計算に依て知る事が出来る。

前の反應式から還元金屬鐵 1kg に對し必要なる瓦斯の容量は、

$$22.38 \times 15 \div (56 \times 3) = 2 \text{ m}^3$$

1,000°C に於ける CO 中の熱容量、
2 × (0.303 + 0.000027 × 1,000) × 1,000 = 660 Cal

此の熱量は還元爐に必要なる熱量の 1.76 倍に相當する、故に此の熱量を適當に利用する時は還元爐の加熱は餘り必要がない。

此の外に還元爐から瓦斯發生爐に循環を要せざる瓦斯の量は 1kg の鐵に對し

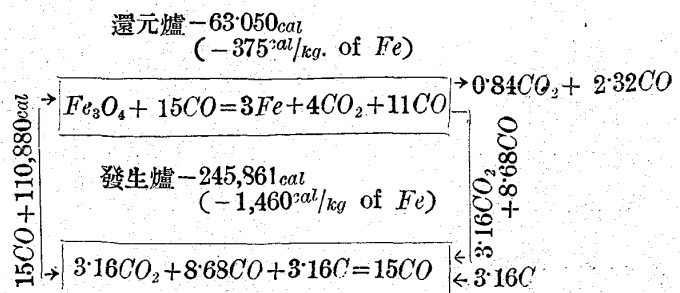
$$(22.38 \times 3.16) \div (56 \times 3) = 0.421 \text{ m}^3 \text{ となり}$$

此の瓦斯中には 73.4% の CO を含有するが故に其の有する熱量は

$$3,060 \times 0.734 \times 0.421 = 945 \text{ Cal}$$

要するに以上に述べた CO 瓦斯に依る還元法を圖示すれば次の如くなる。

CO 還元法略圖



又上圖よりして理論的に還元劑として必要なる炭素量は金屬鐵 1kg に對し

$$\frac{12 \times 3 \cdot 16}{56 \times 3} = 0 \cdot 224 \text{kg}$$

假に還元劑としてコークスを使用しコークス中の灰分を 15% とすれば金屬鐵 1kg に對しコークス 0.263kg を要する事となる。

上の計算より考ふる時は還元鐵 1kg の製造に要する熱量は還元爐の加熱を必要なきものとすれば瓦斯發生爐に必要な熱量 1,460Cal にて足る、翻て實際に於ける瓦斯發生爐の熱効率を見るに普通 65—78% なるが故に本法に於ける瓦斯發生爐の熱効率を 70% とすれば發生爐に必要な熱量は、2,040Cal となり金屬鐵 1kg の還元に要する熱量及び還元劑は次の如くなる。

熱 量	2,040Cal
コークス	0.263kg

而して CO 73.4% を含む 0.421m³ の剩餘瓦斯が得らるゝ事になる。

是を現今銑鐵製造に於ける熔鑛爐の熱計算を見

るに理論的に要する熱量は鑛石の性質、含有鐵分、操業法等に依て異なるも、大略銑鐵 1kg に對し 3,100—3,500Cal¹⁾ の理論的熱量を必要とし、燃料消費量にて示せば約 1kg のコークスを使用して居る、故に之を瓦斯還元法に依るスポンヂ鐵製造に比する時は、スポンヂ鐵製造の方が遙かに少ない熱量にて足り従て燃料の消費量が少ない様に考へらるゝ。

以上の諸點から考へて瓦斯還元法に依るスポンヂ鐵の製造が今後砂鐵製鍊問題を解決する唯一の方法ではないかと思はれる、其の具體的方法の實現に重要な事は還元爐並に瓦斯發生爐の設計である、工業的に可能な域迄進むには實際作業の上で幾多の困難が伴ふのは必然であるが、此の瓦斯還元法に就て漸次研究の歩を進めて見たならば、以上述べた基本的の理由からして砂鐵利用法の解決になるのではないかと考へます。

¹⁾ Kamura: Traus. Am. Electrochem. Soc., 1927, Vol. LI, p. 307.