
論 文

溶鋳炉操業のコークス比に対する理論的考察*

(溶鋳炉操業の改良に関する研究—I)

中谷文忠**・向井哲也***・中村文夫***

Theoretical Consideration on Coke Ratio of the Blast Furnace Operation.

(Studies for the improvement in the blast furnace practice—I)

Fumitada NAKATANI, Tetsuya MUKAI and Fumio NAKAMURA

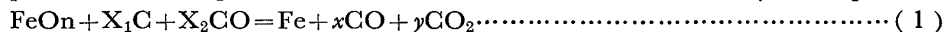
Synopsis:

It is an obvious misinterpretation that GRÜNER's theory—the unconditionally dominant position of indirect reduction—has been believed to be correct.

In this report, the authors criticized the previous theories and established a new one on Coke (or Carbon) Ratio in the blast furnace operation.

Three following conditions should at least be satisfied in order that the blast furnace operation can be performed, that is to say, the conditions of mass balance, gas-solid equilibrium and thermal balance.

We can express the reducing reaction of iron ore in the blast furnace by the equation,



Giving top gas ratio ($\gamma = x/y = \text{CO}/\text{CO}_2$), $X_2 = an$ and the rate in fraction of direct reduction (D.R.), then the required carbon ($X_1 + X_2$) is shown as follows:

$$X_1 \times X_2 = n(1 + \gamma)(1 - \text{D.R.}) \text{ kg atom C/kg atom Fe} \dots \dots \dots (2)$$

where, n is the rate of kg atom Oxygen per kg atom Iron in the burden.

Supposing iron ore only consists of pure hematite, accordingly $n = 1.50$, then the required carbon can be calculated by substituting the values of γ and D.R. into the equation (2).

Carbon ratio expressed by the equation (2) from point of view of carbon balance must be limited in consideration of gas-solid equilibrium and thermal balance. We investigated in detail these conditions, considered "Carbon Ratio Curved Surface" in the blast furnace operation and then decided its limitation.

And we showed clearly that the attainable limitation when the furnace operation was performed ideally was about D.R. 39% and γ 0.95, then carbon ratio gained was about 410kg per ton pig at blast temperature 1000°C.

Therefore, the furnace operation should be performed at as near the value mentioned above as possible.

After all, the equation (2) shows decreasing coke ratio of blast furnace operation with increasing D.R. at constant γ and decreasing γ at constant D.R.

We showed also the Equal Carbon Ratio Curve quantitatively.

It can be concluded that we should abandon the idea of giving the unconditionally dominant position to indirect reduction and pay attention to direct reduction which plays an important part in the blast furnace.

(Received 10, Nov., 1965)

1. 緒言および目的

溶鋳炉で生産される銑鉄価格のうち所要コークスの価格は約1/3を占め、特にわが国では冶金用コークスが諸外国のそれに比し割高であるので、溶鋳炉操業における

* 昭和38年4月、昭和39年10月本会講演大会にて発表

昭和40年11月10日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所

コークス比低減につき非常な努力を傾注し、特に戦後においては自溶性焼結鉱の使用・鉄鉱石の粒度調整・高温送風の採用・調湿送風・重油吹込み・気体燃料吹込みなどいずれもコークス比低下を念願として研究実施されたといつても過言ではない。その結果戦前の常識であったコークス比 1,000 kg/t pig から急激に低下し、現時の近代的溶鉱炉では 500~550 kg/t pig のコークス比で安定操業を行ない得るようになり、燃料吹込みの場合にはすでに 400 kg を割る驚異的な成績をあげている。このように溶鉱炉操業におけるコークス比は低下を続けてきたが今後も同じ割合でコークス比は低下するものだろうか？あるいはすでにコークス比低下の極限近くまで到達しており、もはや重油・微粉炭あるいはCガス・天然ガス・Bガスなどの吹き込みのようにコークス代替燃料の吹き込み以外にはコークス比の低下を企図することは不可能であろうか？また重油などの燃料を吹き込んだ場合に吹き込み燃料とコークスの置換はどのように考えるべきか？以上の事柄を解決する手がかりとして著者らは以下詳述するごとく平衡論的考察および熱バランスの面より溶鉱炉が理想的に操業されたときの極限のコークス比について理論的解析を行ない、溶鉱炉操業法改良の一助とすべく本研究を実施したものである。

2. 溶鉱炉操業におけるコークス比に対する従来の研究

2.1 GRÜNER¹⁾ の理論

GRÜNER は理想溶鉱炉像を次のごとく表現する。「炉内における鉄鉱石の還元はなるべく CO が鉱石中の酸素を奪つて CO₂ になることにより行なわれる。換言すれば固体カーボンの消費をなくするのが効果的で、このことは将来溶鉱炉の理想的操業を行う上においても注意すべきである。羽口付近でできた CO は鉱石を還元し CO₂ となればもはや固体カーボンと反応することなく炉内を上昇して炉頂から逃出する。そして装入物中のコークスは漸次加熱される以外は CO₂ と反応することなく炉内を降下し、ついに羽口より吹き込まれる熱風と作用して CO ガスに燃焼する。」氏の論旨の根拠は次のとおりである。仮説として鉄鉱石が C により還元される場合次の二つの方法があると考え、そのおのおのについて熱量計算を行ない、Table 1 に示すごとく値を得た。

これより (1) の反応式によるならば 1 kg の Fe に対し 100 Kcal の発熱反応であるが、(2)あるいは(3)の反応式に従うときは吸熱反応であり外部より熱の供給を要する。この観点から GRÜNER は酸化鉄は CO で還元するのがもつとも効果的であると論断した。以上はい

Table 1. Thermochemical equation of the reducing reaction of iron ore.

Reaction formula	Excess and deficiency of heat for reaction kcal/kg Fe
$3\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	+100.....(1)
$3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	-413.....(2)
$3\text{C} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	-927.....(3)

わゆる GRÜNER の理論として衆知のものであるが、その妥当性についての疑問はかなり以前から持ててきた。たとえば J. W. RICHARD²⁾ は溶鉱炉能率が該理論から相当かけ離れて改良されたことを示し、H. P. HWLAND³⁾ は 26 基の溶鉱炉作業結果を解析し、最少のコークス使用溶鉱炉は該理論と一致しなかつたことを明示している。また J. B. AUSTIN⁴⁾ はある場合の溶鉱炉の成績は GRÜNER の理論を否定することにより改良されたと報告している。

2.2 P. V. MARTIN⁵⁾ の理論

P. V. MARTIN は “Effect of the solution loss reaction on blast furnace efficiency” と題する論文中 GRÜNER の理論を批判しその誤りを次のように指摘する。GRÜNER は既述したごとく単に反応の熱的効果のみに着目し彼の理論の基礎としているが、Table 1 における(2)の反応式で 1kg の Fe を還元するために要する C 量は(1)の半分であることや(3)の反応式におけるガス生成物は CO のみとしているがその生じた CO がさらにガス還元に参加する可能性についても全く考慮していない。また(1)の反応式においても CO それ自身は溶鉱炉で起る反応であるがそれについても考慮を払うべきである。そして彼 MARTIN は GRÜNER が全然考慮しなかつた酸化鉄—還元ガス間の平衡につき注意を払い、AUSTIN⁴⁾ の “Efficiency of the blast furnace process” より求めた Fig. 1 の関係から、酸化鉄が還元されるのはガス中の CO/CO₂ 比が 49/51=0.96 以上であるとしており、したがってこの値を溶鉱炉操業の制限値としている。しかしながら MARTIN の仮定は、酸化鉄の還元が Wüstite の不安定な 575°C 以下で完全に Fe まで実際上還元し得る可能性および溶鉱炉下部での Fe₃O₄→Fe の還元によつて生じたガスによつても溶鉱炉上部の Fe₂O₃→Fe₃O₄ の還元を行ない得ることについての考察を怠っている。すなわち、溶鉱炉は後述のごとくガスの流れと装入物の降下が互いに逆方向である向流式還元炉であり、かつ絶えず連続的に操業されるという事実をも無視している。また、MARTIN は MATHESIUS⁶⁾ のデータ (実際の溶鉱炉操業において鉄鉄 1 t 作るのに要する全熱量は 7, 317,

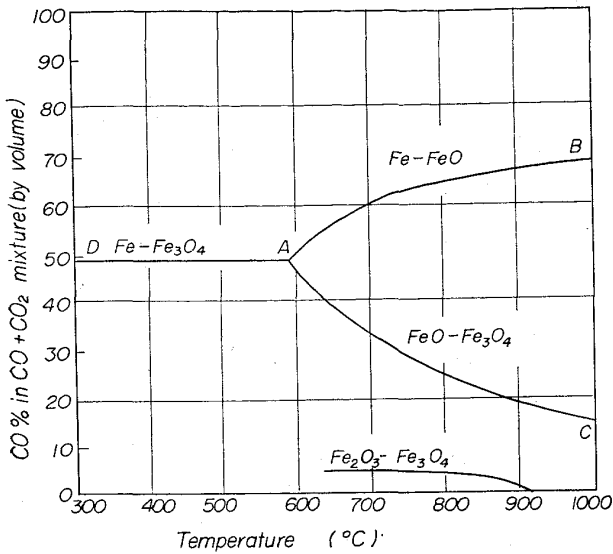


Fig. 1. Fe-C-O phase diagram.

600 Kcal でその内酸化鉄の還元に要する熱量は 3, 679, 600 Kcal である) より, 溶鋳炉操業の場合要求される全熱量は鋳石の還元に要する熱量の 1.94 倍であるとして, 羽口前で全カーボンが燃焼した場合 (100% 間接還元), 羽口前で全カーボンの内 90% が燃焼し, 10% が炉内で直接還元に参加した場合 (この場合の直接還元率は 10% ではなく炉頂比により左右される. すなわち炉頂比が悪化するほど直接還元率は増加する), 羽口前で全カーボンの 85% が燃焼し, 15% が炉内での直接還元に参加した場合, また羽口前で全カーボンの 80% が燃焼し, 残りの 20% が炉内の直接還元に参加した場合について理論的計算を行なつて次の結論を導いている.

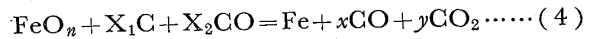
- (1) 溶鋳炉の最大能率は GRÜNER の理論に述べてあるような間接還元 100% のときに得られるものではない.
- (2) 一般に直接還元作用といわれるソリュージョンロス反応が溶鋳炉作業の能率を助長させる.
- (3) 送風熱の作用は直接還元によつて生ずる熱量の不足を補うためである.

上記 MARTIN の結論は GRÜNER の理論と比較すればはるかに進歩したものであつて, GRÜNER の誤りを指摘しかつカーボンソリュージョンを含めての直接還元がもし熱量を補償できればコークス比の低下に役立つことを

主張しており, その着眼には敬意を表したい. しかし前述のごとく, 溶鋳炉操業における炉頂比の制限値を単に Fe₃O₄-Fe の平衡図より 0.96 にとり, かつ MATHESIUS の現場操業のデータより溶鋳炉操業における所要熱量は Fe₂O₃ を Fe に還元するのに要する熱量の 1.94 倍であると仮定した点など大いに問題があり, かつ与えられた操業条件においてどのような直接還元率をもつとも適切かについてもふれず, また彼のデータによると 1,890°C のごとき実際とかけ離れた送風温度を用いても, 直接還元率が約 26.8% のときカーボン比が 458kg, コークス比にして約 500 kg を要することになり, すでにこの値は近代的溶鋳炉で 1,000°C 以下の送風で重油吹込みなしでもコークス比が 500kg を割り, 炉頂比が 1.0 を割るかのごとき現状を説明できないことは, 彼の説も間違いでであることを示す証拠であろう.

2.3 児玉の理論

児玉・重見は「鉄鋳石の間接還元とコークス比の理論的検討」と題しコークス比についての見解を発表している. 同氏らは FeO_n で表わされる酸化鉄の還元を直接還元ならびに間接還元を同時に考え次の理論式を導いている.



ここで FeO_n の n は酸化鉄中の鉄と酸素のモル数の比, たとえば Fe₂O₃ であれば n=1.50 で与えられる. したがつて, 直接還元率 (分率で表わす) D.R は

$$\text{D.R} = \frac{y+x-\text{X}_2}{2y+x-\text{X}_2} = \frac{y+x-\text{X}_2}{n} = \frac{\text{X}_1}{n} \dots\dots (5)$$

ここで $y/x=b$, $\text{X}_2=an$ とすれば

$$\text{D.R} = \frac{b+1-ab}{2b+1} \dots\dots (6)$$

$y/x=b$ は炉頂ガスにおける CO₂/CO の割合であり, a は溶鋳炉の衝風により羽口前でコークス中のカーボンが燃焼してできた CO の n に対する割合を示している.

このようにすれば, Fe 1 gram atom すなわち 55.85 g を還元する際のカーボンのグラム原子数は,

$$\text{X}_1 + \text{X}_2 = n (\text{D.R} + a) \dots\dots (7)$$

(5), (6) および (7) 式の関係を用い, かつ鋳石を Fe₂O₃ 50%, Fe₃O₄ 50%, すなわち n=1.42 として

Table 2. Relationship between coke combustion at tuyeres (a), CO₂/CO in top gas (b) and the coke consumption (kg/t pig).

CO ₂ /CO	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
a							
1.2	561	576	600	607	626	658	699
1.1	543	551	577	589	611	638	657
1.0	508	522	539	556	579	605	640

次の Table 2 に示すごとき結果を得ている。

(上表のークス比は銑鉄成分を 93% Fe, 4% C とし、
しークス中の固定炭素を 85% とし、かつ銑鉄 t 当りの石灰石使用量を 200kg として求められた。)

上表によると、溶鋳炉操業においては a を下げる、すなわち炉内直接還元率を上げるほど、かつ炉頂ガス比 CO/CO₂ を下げるほど所要ークス量が低下することを示しており、したがって児玉らは溶鋳炉操業におけるークス比なるものは直接還元率(または間接還元率)と炉頂ガス比との関連において述べるべきであり、直接還元率(または間接還元率)とークス比との関係は一律に決まらないとしている。

しかしながら、彼らの(4)~(7)式は単に反応に関与する物質のマスバランスのみに着目し、(4)式中に含まれる各酸化物相の平衡関係、Wüstite-Fe-gas 間の平衡関係を考慮に入れず、かつ安定操業を続行するために必要な所要熱量については全くこれを無視している。換言すれば、溶鋳炉操業において得られたデータは必ず(4)~(7)式を満足するけれども、逆の場合、つまり(4)~(7)式を満足する条件では必ずしも溶鋳炉操業は可能ではない。結局、(4)~(7)式は溶鋳炉操業においては必要条件であるが、必ずしも十分条件ではないといえよう。

彼等は溶鋳炉操業の可能な場合については既存溶鋳炉のデータから、(6)あるいは(7)式中の a について 1.1~1.4 の範囲内にあり、同様に b (=CO₂/CO; 炉頂ガス比の逆数) の値は 0.5~0.8 の範囲内の値を採用し、その近傍において Table 2 の値を提出している。したがってこの a および b の値は溶鋳炉操業における必要十分条件を具備するために、これらより誘導された事柄は溶鋳炉操業の批判にはなつても、理論的検討としてはいささか不十分であろう。

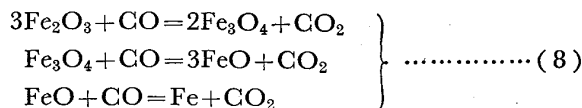
本報においては、溶鋳炉操業におけるークス比・炉頂ガス比・直接還元率(または間接還元率)の関係について、カーボンのマスバランス・固体-気相間の平衡・所要熱量(該熱量は羽口前でカーボンの燃焼する熱量および送風顕熱でまかなわれる)についての関係を求めた。そしてもし溶鋳炉が理想的に操業されたならば、ークス比の低下し得る極限はどこにあるか、その時の炉頂ガス比はどれだけになるかおよびその時の最適の直接還元率などについて、できるだけ現場操業に近似した仮定を設けて理論的に考察したので、以下詳述する。

3. 直接還元と間接還元

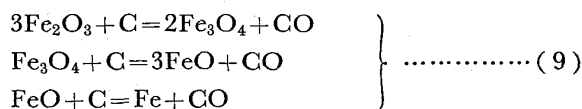
3.1 直接還元と間接還元の定義

すでに直接還元あるいは間接還元なる語を使用してきたので、ここでそれらについて述べよう。

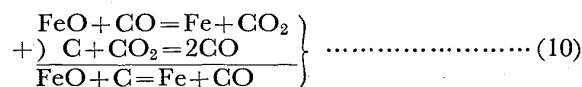
酸化鉄を金属鉄まで還元する場合、溶鋳炉においては次式(8)に示すごとく CO ガスによつて酸化鉄中の酸素を奪う還元反応を間接還元と称する。



これに対して、次式に示すように固体カーボンによつて酸化鉄中の酸素を奪う還元反応を直接還元という。

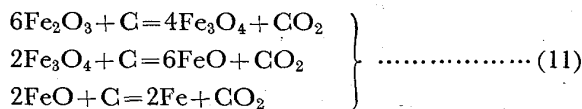


なおこのほかに直接還元にはいわゆるカーボンソリューションによるものがある。



(8)~(10)式で直ちに判明することは、間接還元においては関与気相に容量の増減はない(CO と CO₂ の分子容による増減は無視する。つまり生成系と反応系の気相のモル数が同じ)が、直接還元の場合必ず関与気相に容量の増加がある。すなわち(9)式のごとく、酸化鉄中の酸素 1g atom がカーボン 1g atom で直接還元を行なえば 1 モルの CO が発生する。

次に(11)式に示すような反応について考える。



直接還元により、C 1g atom が酸化鉄中の酸素 2g atom を奪つてガス生成物が CO₂ になる反応(11)については、C の存在する高温域では CO となると考える方が合理的であり、かつ(11)式に基いてたとえ CO₂ が生じても、C+CO₂=2CO なる反応が起こり、これと(11)式の組合せにより結局は(9)式となる。また(9)式の反応生成物たる CO がさらにガス還元によつて CO₂ となる場合には(8)式との結合により(11)式となる。

結局(11)式は全部直接還元と考えるよりは、半分が直接還元により、残り半分は間接還元と考えた方がより妥当である。

3.2 溶鋳炉操業の条件下での直接還元

従来酸化鉄の炭素剤による直接還元は数氏により実験されているが、その還元開始温度は研究者により非常に異なっている。MEYER⁹⁾らの固体炭素による還元実験では酸化鉄は 100 メッシュ以下の微細な試料と同粒度のカーボン粉末をよく混和し、加圧して酸化鉄とカーボンと

の接触をできるだけ良くしたものを磁性ボート上にて実験したものである。したがって溶鉱炉操業の実際における酸化鉄の粒度 10~50 mm, 炭素剤 (コークス) のそれも 15~70 mm であり, 酸化鉄とコークスの接触が非常に悪いような場合には, 直接還元開始温度は MEYER らの実験よりも遙かに高温を要することが容易に想像される。

著者らは, この粒度の粗い鉱石とカーボンが接触している場合の固体炭素の直接還元は Fig. 2 の一例に示すごとく約 1,200°C にならなければ認め得る程度に起らないことを実験的に確認し, かつこの開始温度は鉱石の軟化点にほぼ相当することを報告した⁹⁾。換言すれば鉱石が軟化し始め, カーボンとの接触が良好になって初めて認め得る程度に直接還元が開始されるものである。さらに鉱石およびカーボンのほかに CO のごとき還元性ガスが存在するときには, ガス還元によつて生じた CO₂ のカーボンソリューションによる直接還元は Fig. 3 の一例に示すごとく上記の場合より大分低い温度で起り始め, 著者らの行なつた条件下では約 1,000°C でその反応が起つている。

4. マスバランスのみにより 考察したコークス比

4.1 序論

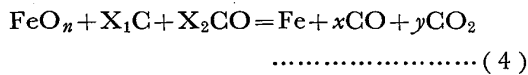
溶鉱炉操業におけるコークス比に対する理論的考察を進めるに当つて,

- (1) マスバランスの見地よりの検討
- (2) 固相-気相間の平衡論的考察
- (3) 溶鉱炉操業を安定して行ない, 溶銑を得るために必要な熱量の補償

以上三つの問題につき同時に検討を加えるべきであり, 従来の研究はこの三条件のいずれかを欠いているか, 不十分あるいは間違つて取扱つていたといえる。

4.2 還元方程式

便宜上 2.3 で示した式を再録する。



$$\text{D.R.} = \frac{y+x-X_2}{2y+x-X_2} = \frac{y+x-X_2}{n} = \frac{X_1}{n} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{D.R.} = \frac{b+1-a}{2b+1} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$X_1 + X_2 = n(\text{D.R.} + a) \quad \dots\dots\dots (7)$$

以上の式は児玉らの提出した式で相互の当量的関

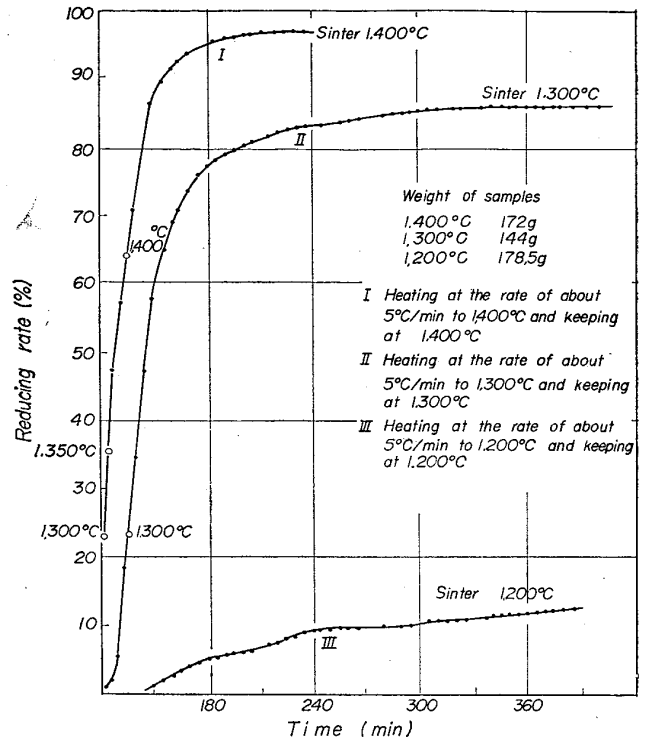


Fig. 2. Direct reduction curve of sinter (in N₂ gas).

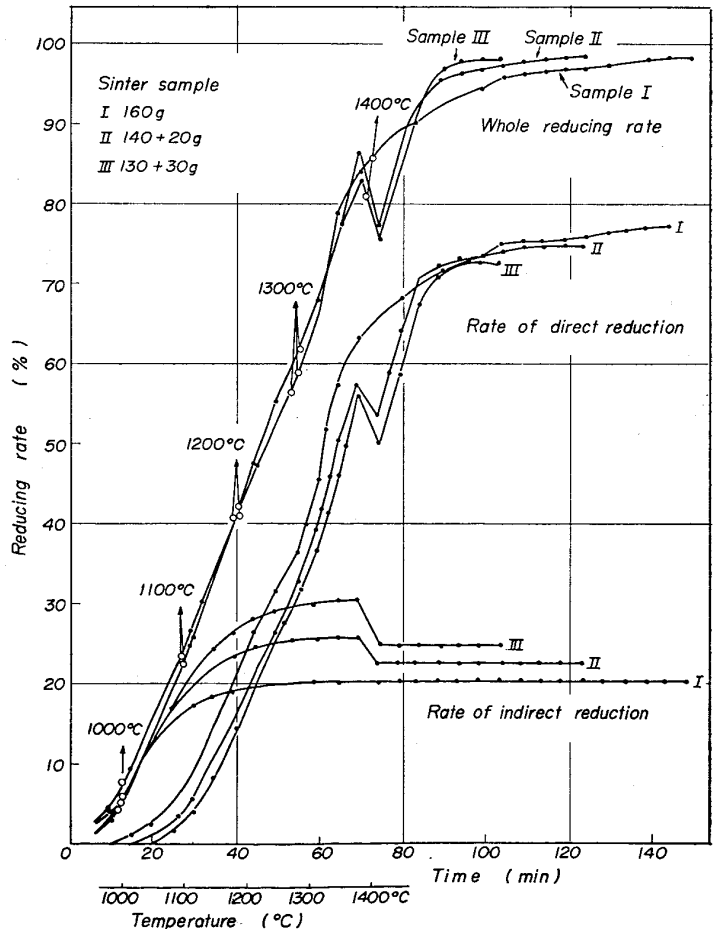


Fig. 3. Relation between the rate of direct and indirect reduction and the whole reduction rate on sinter.

係から導いたものである。もし装入物中に Si, Mn などのように溶鉱炉で一部還元されて湯の中に入る元素がないものとし、かつ石灰石のごとく仮焼により CO₂ を発生する溶剤を含んでないとすると、マスバランス的には常に成立する式であることはなんら疑問の余地はない。

著者らは以後の考察に便利のようにこれらの式から次の各式を誘導した。すなわち(4)~(7)式では CO₂/CO = b としているが、溶鉱炉操業における慣習としては CO/CO₂ として炉頂ガス比を与えるため、CO/CO₂ = 1/b = γ とすれば(6)式より

$$D.R = \frac{b+1-ab}{2b+1} = \frac{(1+\gamma-a)/\gamma}{(2+\gamma)/\gamma} = \frac{1+\gamma-a}{2+\gamma} \dots (12)$$

$$\therefore a = (1-D.R)\gamma + (1-2D.R) \dots (13)$$

また(7)式より

$$\begin{aligned} X_1 + X_2 &= n(D.R + a) \\ &= n\{D.R + (1-D.R)\gamma + (1-2D.R)\} \\ &= n\{(1-D.R)\gamma + (1-D.R)\} \\ &= n(1+\gamma)(1-D.R) \dots (14) \end{aligned}$$

ここで(13)式は直接還元率と炉頂ガス比を与えて a 衝風によりカーボンが燃焼して出来た CO の n に対する(割合)を求める式であり、(14)式は直接還元率と炉頂ガス比を与えて、カーボンバランス上のみから 1g atom の Fe を生産するために必要なカーボンの g atom 数を与える。

(13)あるいは(14)式はその導入過程より考えて、各酸化鉄相-気相間の平衡についてはなんら考察されていずまた溶銑を作るための所要熱量についても全然考慮されていないことも自明である。

だから溶鉱炉操業が安定して行われていれば必ず(13)および(14)式は満足されることを示すが、(13)および(14)式を満足するすべての点で操業が必ず可能であるとは断定できない。

それにカーボンバランスの点のみからみても、(13)お

よび(14)式の成立範囲には次の制限を付す必要がある。

$$0 \leq D.R \leq 1.0, a \geq 0, \gamma \geq 0$$

すなわち(13)および(14)式、つまり a の値および所要カーボン量は上の制限条件の中で炉頂ガス比および直接還元率の二変数函数として示される。

いま鉱石を純 Fe₂O₃ のみからなると仮定すれば、n = 1.5 であり、かつ直接還元率をそれぞれ 1.0, 0.9... 0.1, 0 すなわち D.R を一定と仮定した場合の所要カーボン量は炉頂ガス比のみの函数となり次の Table 3 に示す。

また所要カーボン量を示す(14)式は明らかに直接還元率と炉頂ガス比の二変数函数であるため、x 軸に直接還元率、y 軸に炉頂ガス比そして z 軸に所要カーボン量をとれば、所要カーボン量と直接還元率、炉頂ガス比の関係を示すことができる。

4.3 マスバランス上の制限

しかし、マスバランス的に成立するにはこれらの関係は既述のごとく明らかに次の制限がある。

$$0 \leq D.R \leq 1.0, a \geq 0, \gamma \geq 0$$

いま、a ≥ 0 なる条件につき考えると、(13)式より

$$(1-D.R)\gamma + (1-2D.R) \geq 0$$

$$\therefore \gamma \geq \frac{2D.R-1}{1-D.R}$$

したがって、D.R = 1.0 すなわち 100% 直接還元の場合だと γ ≥ (2-1)/(1-1) = ∞ となり、γ = ∞ でなければ成立しない。D.R = 0.9 とすれば γ ≥ 8.0 である。

以下 D.R = 0.8 ~ 0 まで 0.1 刻みに炉頂ガス比の限界を求めれば Table 4 のごとくなる。

Table 4 からわかるように、D.R が 0 ~ 0.5 の範囲内では γ = 0 でも(14)式はマスバランス的には成立するが、D.R が 0.5 を超えると γ = 0 では(14)式はマスバランス的にも成立しなくなり γ > 0 の値となる。D.R が順次増大するにつれて γ 値はしだいに大きくなり、

Table 3. Relation between carbon ratio and top gas ratio at the constant rate of direct reduction.

Direct reduction rate D.R (fraction)	a (1-D.R)γ + (1-2D.R)	Consumed carbon (g atom C/g atom Fe) n(1+γ)(1-D.R) = n{(1-D.R)γ + (1-D.R)}
1.0	0γ - 1.0	1.5 × 0 × γ
0.9	0.1γ - 0.8	0.15γ + 0.15
0.8	0.2γ - 0.6	0.30γ + 0.30
0.7	0.3γ - 0.4	0.45γ + 0.45
0.6	0.4γ - 0.2	0.60γ + 0.60
0.5	0.5γ + 0	0.75γ + 0.75
0.4	0.6γ + 0.2	0.90γ + 0.90
0.3	0.7γ + 0.4	1.05γ + 1.05
0.2	0.8γ + 0.6	1.20γ + 1.20
0.1	0.9γ + 0.8	1.35γ + 1.35
0	1.0γ + 1.0	1.5γ + 1.5

Table 4. Limiting value for γ in equation (14).

Direct reduction rate D.R	Limiting value of top gas ratio $\gamma \leq \frac{2D.R-1}{1-D.R}$, $\gamma > 0$
1.0	∞
0.9	8.0
0.8	3.0
0.7	1.333
0.6	0.5
0.5	0
0.4	0
0.3	0
0.2	0
0.1	0
0	0

D.R=1.0 に至つては $\gamma = \infty$ でなければ (14) 式は成立しない。

4.4 マスバランスのみより考えたときの炭素比曲面

これらの制限条件を入れて、D.R 0~1.0 の範囲を 0.1 刻みに炉頂ガス比と直接還元率の変化により炭素比がいかに変化するかを(14)式を用いて計算し、所要炭素量を直接還元率および炉頂ガス比の二変数函数として立体的に表示したものが Fig. 4 である。すなわち、三直交軸の z 軸に炭素比 (kg atom C/kg atom Fe あるいは kg C/t pig) をとり、x 軸に直接還元率(%), y 軸に炉頂ガス比を図のごとくとつたものである。

この立体表示の曲面を以後「炭素比曲面」と称する。

この kg C/t pig なる値は銑鉄中に単に炭素を 4.5% 含有するものとして計算した。

Fig. 4 の炭素比曲面に引いた直線群は、それぞれ直接還元率一定および炉頂ガス比一定の場合の炭素比曲面の断面変化の様態を示す。

すなわち、炭素比曲面上において右上方より左下方に引いた直線群は、直接還元率が一定のとき炉頂ガス比の変化により炭素比の変化する模様を示したもので、明らかに炉頂ガス比が減少すれば炭素比が減少することを示す。このように直接還元率が一定とすれば、間接還元すなわち CO により奪われる鉄の酸素量は一定であり、炉頂ガス比; CO/CO₂ が減少するほど CO 利用率が向上し、コークス比低下に寄与する。

この関係をいつそう明りようにするため、Fig. 4 炭素比曲面上の直接還元率一定の線群を z-x 平面、すなわち炭素比-炉頂ガス比平面に投影したのが Fig. 5 である。

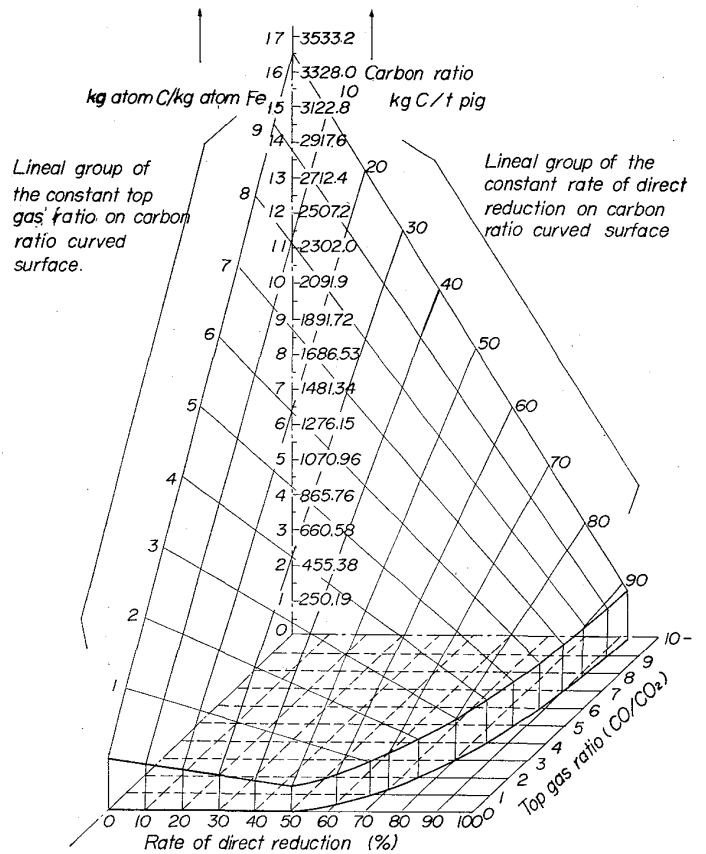


Fig. 4. Diagram of carbon ratio curved surface. (Cubic expression in consideration of carbon balance only)

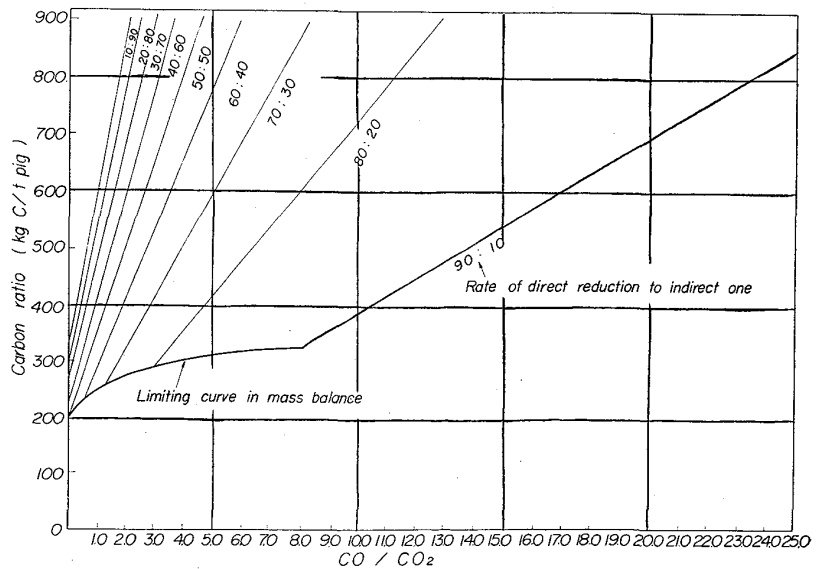


Fig. 5. Relation between top gas ratio and carbon ratio in the constant direct reduction.

Fig. 5 において明らかなように、炭素比と炉頂ガス比との関係を示す直線は、直接還元率の割合が増大するほどその傾斜は緩かになっている。このことは直接還元率の低いところほど炉頂ガス比を改良することにより、炭

素 (コークス) 比を大幅に改良できることを示す。

他方, Fig. 4 の炭素比曲面上において左上方より右下方へ引かれた直線群は, 炉頂ガス比が一定のとき直接還元率の変化に従って炭素比の変化する模様を示し, 炉頂ガス比が一定の場合, 直接還元率の増大とともに炭素比が減少するのが明らかである。

この Fig. 4 炭素比曲面上の炉頂ガス比一定の線群を $x-y$ 平面, すなわち炭素比-直接還元率平面に投影すると Fig. 6 のようになり, 上述の関係が明瞭に理解できよう。つまり, 炉頂ガス比一定のとき, 炭素比-直接還元率の関係を示す直線は炉頂ガス比が大なるほどその傾斜が大きく, したがって炉頂ガス比の悪いところほど直接還元率の増加による炭素比の減少が効果的である。

Fig. 4 ~ 6 は (4) 式に示される関係につき $n=1.5$ と仮定したときの単なる当量関係から (14) 式を用いて求めたものである。したがって, 実際の溶鋳炉操業における炭素比-炉頂ガス比-直接還元率の関係は, 本論文の仮定である純 Fe_2O_3 よりなる鉱石のみで操業すれば, 必ず (14) 式を満足するが, 逆に (14) 式を満足する関係で

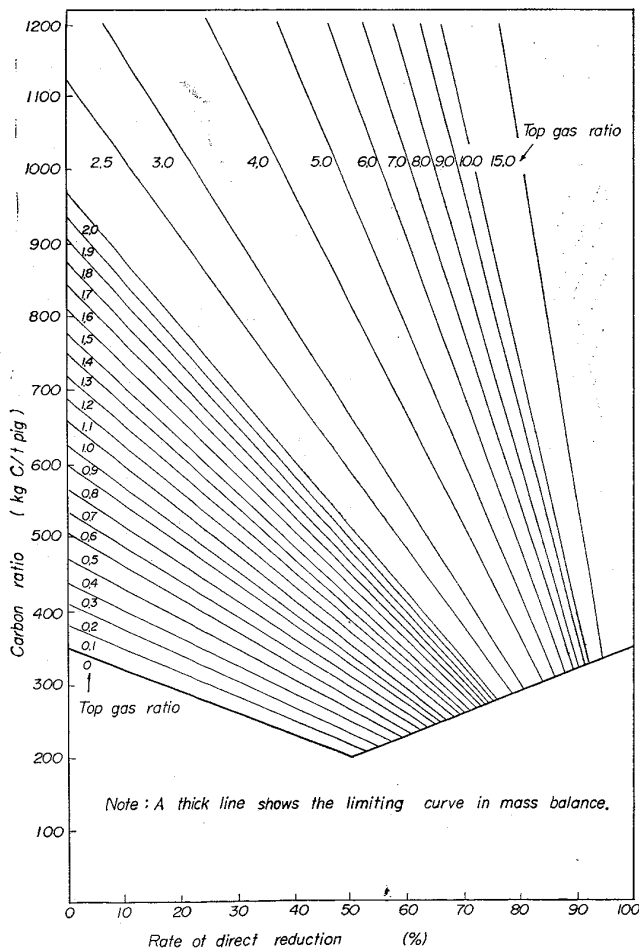


Fig. 6. Relation between direct reduction rate and carbon ratio in the constant top gas ratio.

は必ずしも溶鋳炉操業は可能でない。たとえば, Fig. 6 に示されるように直接還元率50%以下の場合に単に (4) または (14) 式からは炉頂ガス比が 0 となり得る訳だが, 平衡論的あるいは熱バランス的に考えるならば, 溶鋳炉操業においては実際上このようなことは不可能である。

5. 間接還元についての平衡論的考察

5.1 序論

前章では単にマスバランスの面のみから考えた方程式について, 炭素比-炉頂ガス比-直接還元率の関係について考察し, これらの間に (4) ~ (14) 式で示される関係式が成立することを証明し, これらによつて Fig. 4 ~ 6 の関係を図示した。

しかし間接還元すなわち CO による酸化鉄の還元を平衡論的に取扱うとき, 固相と還元ガスとの間に各温度によつて平衡関係が存在する。しかも固相たる酸化鉄も単に Fe_2O_3 のみでなく金属鉄までの間に, Fe_3O_4 相および Wüstite 相が存在し, これら各相-還元ガスの平衡値, Wüstite-Fe-還元ガスの平衡値は当然異なる。このように平衡気相に平衡値が存在することは, CO で酸化鉄を還元する場合用いた CO を鉱石中の酸素を奪つて CO_2 に 100% 変化させることはできず, 少なくとも排ガス中にその温度での平衡値に相当する CO を含むことを意味する。ここに直接還元の間接還元に対する優位性があり, 単に反応熱よりみた間接還元の優位性は両者を併考することにより再検討すべきである。

もちろん, 実際の溶鋳炉操業では炉内のガスは全部平衡条件を満足して炉外へ逃散するのではなく, これらの平衡条件を満足しようとする過程にあるが, 鉱石の被還元性向上の処理によりその極限としては平衡条件に限りなく近づけることはできる。しかし, その理想的な極限においてさえも, 前述のマスバランス上の制限よりもさらに厳しい制限を付さねば (4) ~ (14) 式は平衡論的には成立しない。

平衡論的に考察するにはまず Fe-O 系に存在する各相の知識を要するので次に簡単な説明を付す。

5.2 Fe-O 系平衡状態図

Fe-O 系の存在酸化鉄相は Fe_2O_3 相, Fe_3O_4 相および Wüstite 相であり, このうち Wüstite 相は $575^\circ C$ 以上で安定であつて広範囲に固溶域を有し, しかもその格子内における Fe atom vacancy のためにその組成は stoichiometric compound の FeO よりもかなり oxygen rich 側にずれたところに固溶域を有している。 Fe_3O_4 相は常温から安定な相でほとんど stoichiometric Fe_3O_4 と一致し, $1,000^\circ C$ 以下では実際上ほとんど固溶域を有し

ていない。また Fe_2O_3 は stoichiometric Fe_2O_3 と一致し常温より融点に至るまで實際上ほとんど固溶限を有しない。

5.3 Fe-C-O 系平衡状態図

前節で述べた各共軛酸化鉄相間あるいは金属鉄と Wüstit $_{min}$ 間と CO-CO₂ ガスとの間に次の平衡関係が成立する。

- a. $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$
- b. $mFe_3O_4 + CO = n \text{ Wüstit}_{max} + CO_2$
- c. $m'Fe_3O_4(\text{in Wüstit}) + CO = n' FeO(\text{in Wüstit}) + CO_2$
- d. $m''\text{Wüstit}_{min} + CO = n''Fe + CO_2$

ここで、Wüstit $_{mix}$ とは該温度において Wüstit 相内でもつとも酸素濃度の高いもの、換言するとその温度での Fe_3O_4 と共軛 (conjugate) している Wüstit を示し Wüstit $_{min}$ とは該温度において Wüstit 相内でもつとも酸素濃度の低い、金属鉄と共軛している Wüstit を示す記号として以後本論文ではこれらの記号を採用する。 $m \cdot n$, $m' \cdot n'$ および $m'' \cdot n''$ は適当な係数である。

a 式に示したものは Hematite から Magnetite への還元だが、 Fe_2O_3 の酸素ポテンシャルが非常に高いため實際上ほとんど不可逆変化とみなしてさしつかえない。換言すれば Fe_3O_4 を CO₂ で Fe_2O_3 に酸化することは実際上不可能であり、a 式の平衡気相中の CO₂=100% とみなし得るので、次の Fig. 7 に示す Fe-C-O 系平衡状態図では実際上横軸に合致する¹⁰⁾。

b 式に示したものは Fe_3O_4 から Wüstit $_{max}$ に還元される反応であつて、Fig. 7 においては c d なる曲線で示される平衡関係を有する。この反応は圧力一定のとき一変系平衡であり、従つてもし温度が定まれば気相の成分が一意的に定まるものである。

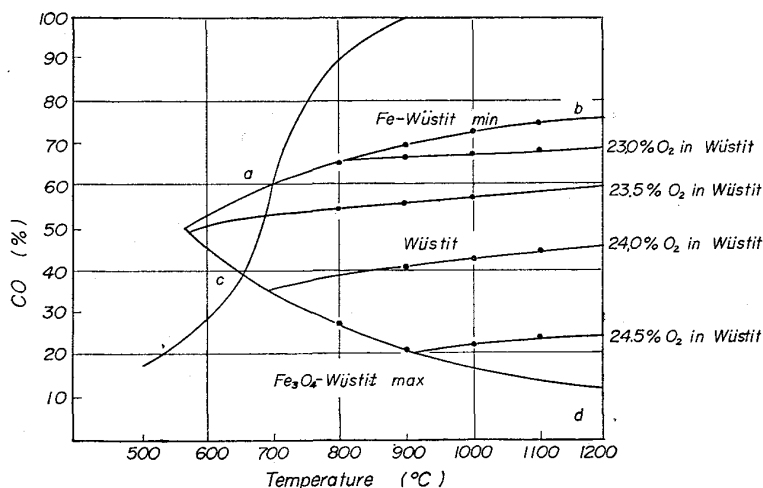


Fig. 7. Fe-C-O phase diagram.

次に c 式は Wüstit 相内における還元平衡だが、この反応は、他の a, b, d 式のそれに比べると固相数が 1 つ少ないため自由度が 1 つだけ大きい。すなわち圧力一定のときこの系は二変系平衡となる。しかし、Wüstit 中の O₂% に着目し O₂% の異なる Wüstit は相が異なると考えれば一定の O₂% の Wüstit と平衡する気相の成分は定まる。Fig. 7 における Wüstit 中の平衡曲線は、三本木博士¹¹⁾が実験的に求められたもので、Wüstit 中の O₂% がそれぞれ 23.0, 23.5, 24.0, 24.5 の Wüstit と平衡する気相中の CO% を示す。このように Wüstit $_{max}$ が CO により Wüstit $_{min}$ に還元される際、Wüstit 中の O₂% により平衡気相中の CO% は異なり、Wüstit 中の O₂% が低くなるほど平衡気相中の CO% は順次高くなる。したがつて、Wüstit $_{max}$ → Wüstit $_{min}$ へ平衡的に還元されるのに必要な CO 量は積分により求めなければならないが、本報では Wüstit $_{max}$ と平衡する気相の CO% と Wüstit $_{min}$ と平衡する気相中の CO% との算術平均の CO% でもつて還元が進行するものとして計算した。そしてこのような仮定に伴う誤差はきわめて小さい。

d 式の $m''\text{Wüstit}_{min} + CO = n''Fe + CO_2$ なる平衡は Fig. 7 の c d 曲線で示されるように圧力一定の場合一変系平衡で、Wüstit $_{min}$ と Fe が存在する限り、温度が一定ならば平衡気相中の CO% は一意的に定まる。

ゆえに、 Fe_2O_3 から金属鉄までの CO による還元(間接還元)は上述のような平衡関係から CO が全部有効に CO₂ に変化することはない。間接還元を理想的に行なうものとするれば a ~ d 式の反応を平衡を維持しながら Fe まで還元した場合に要する CO 量だが、実際の溶鉱炉では反応の各段階が完全に平衡に到達しないで気相が系外へ排出されているから、平衡論的に計算した値より必ず所要 CO 量は高く、前記の平衡論的取扱いをした場合に限りなく近づけることは少なくとも理論的には可能であるが、この極限值よりも低い値で Fe_2O_3 → Fe の CO による還元は理論上できない。

したがつて、平衡論的にみた極限值を求めることは溶鉱炉操業上大いに参考となるであろう。

5.4 向流連続炉としての溶鉱炉

溶鉱炉では、鉱石は炉頂部より装入され、順次下降しつつ上昇炉内ガスにより加熱されながら還元される。このように本質的に溶鉱炉は向流連続炉であるという事実は、間接還元における所要 CO 量ひいてはコークス比を

考察する上に非常に大きな要因となる。

溶鉱炉の下部高温帯に存在する酸化物は既に上部で一部還元を受けてきたものであるから Wüstit を主体とするものであり、これを還元したガスは Fig. 7 における該温度での Wüstit_{min}-Fe 平衡を満足する CO% あるいはそれ以上の CO% である。しかもこの排ガスが上昇しながら順次降下する高級酸化物と接触する訳だから、これら排ガス中の CO% は Wüstit_{max}→Wüstit_{min}, Fe₃O₄→Wüstit_{max}, さらに Fe₂O₃→Fe₃O₄ 平衡の気相中の CO% よりはるかに高いために、この排ガスでもなお高級酸化物の還元に対し有効に作用し得る訳である。

したがって、Fe₂O₃→Fe に至る間接還元に必要な CO 量は各反応段階で必要とする CO 量の総和よりもかなり少ない CO 量で Fe₂O₃ から金属鉄まで還元し得るはずである。

5.5 溶鉱炉内の温度分布および各還元反応の起こる範囲

CO による還元を平衡論的に取扱う場合、さらに問題となるのが高炉内のいかなる温度でいかなる反応が起きているかということである。これらの実測例は溶鉱炉操業の特殊性に鑑みきわめて少ないが、本報では次のように仮定してコークス比に対する理論的考察を進めた。

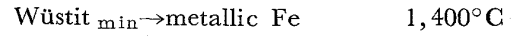
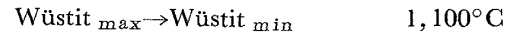
直接還元の内、固体炭素による直接還元は鉱石の軟化あるいは溶解によりコークスと鉱石の接触が良好になるような高温、すなわち 1,300~1,500°C で行なわれ、カーボンソリュージョンに基づく直接還元はこの反応が盛んとなる温度、すなわち 1000°C 以上でおもに行なわれる。(Fig. 3 参照)

CO による間接還元はかなり低温度でも行なわれている事実から推察して 800°C で既に高級酸化物 (Fe₂O₃) は十分還元を遂行できる。低級酸化物 (Fe₃O₄, Wüstit) はこれより少し高温で還元されるものとした。

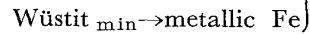
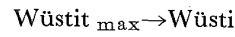
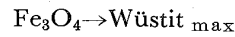
これらの事柄に付随して、高炉上部の低温域から下部の高温帯に鉱石が還元を受けながら降下する場合、鉱石の還元を受ける状況は一応すべて上部で間接還元のみが起り、この間接還元で未還元な鉱石中の酸素がカーボンソリュージョンに基づく直接還元あるいは固体炭素による直接還元によつて還元されるものと仮定した。

したがって消費炭素量を求める計算の基礎となる鉱石の状態と反応温度に対する仮定は次のように置いた。

まず間接還元については



またカーボンソリュージョンを含めての直接還元は



間接還元の場合と同温度

なお実際操業上溶鉱炉は炉頂から下部へ連続的な温度分布があり、連続的な反応を行なっているが、一応上記の指定温度で段階的に反応が進行するものとした。このように仮定することはコークス比を理論的に考察する場合、本質的にはなんらの支障のないものである。

念のため、上の仮定およびその時の各共軛酸化鉄相間の平衡時の気相中の CO% を下の Table 5 に示す。

5.6 間接還元を平衡論的に考えた場合の所要カーボン量

前節記述の事柄から、直接還元と間接還元の割合を定めてその場合の還元反応における所要カーボン量を求め得る。

直接還元によつて消費される炭素量は、炭素 1g atom によつて酸素 1g atom を奪い得るから、明らかに鉱石中の有効酸素量から直接還元により奪うべき酸素量を求め、それに (炭素原子量/酸素原子量) を乗じたものである。

また間接還元で消費する炭素量は、前節のいずれの相を通つて還元されるかによつて、直接還元と同じ方法で計算した値をそれぞれの平衡気相中の CO₂% で除したものが所要炭素量であり、この炭素量に [(CO の分子量)/(C の原子量)] × (CO の単位重量の容積) を乗じたものが、間接還元に必要な CO 量である。

高炉内では直接還元と間接還元が同時に起つているから、直接還元によつて CO が発生し、これと羽口前で熱風により発生した CO は本質的差異はないから、同様に

Table 5. CO₂% in equilibrium gas on hypothetical temperature of each reaction.

Hypothesis	Reaction			
	Ⅵ. Fe+Wüstit	Ⅲ. Wüstit	Ⅱ. Magnetite + Wüstit	Ⅰ. Hematite + Magnetite
Temperature	1,400°C	1,100°C	1,000°C	800°C
CO ₂ % in equilibrium gas	24.6%	39.4%	83.3%	100.0%

間接還元に有効に利用し得る訳である。したがって、間接還元に要する全 CO 量から直接還元により発生した CO 量を減じたものが羽口前で衝風により発生させるべき CO 量である。

さらに間接還元に必要な炭素量あるいは CO 量を求める際に注意すべきは第 4 節でもふれたように高炉は向流連続炉であつて、バッチタイプの炉ではないという事実である。すなわち次の各段階において間接還元で必要とする炭素量は下記の通りである。

- a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ までの酸素量 $\times (12/16) \times (100/100)$
- b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{max}}$ までの酸素量 $\times (12/16) \times (100/83.3)$
- c) $\text{Wüstit}_{\text{max}} \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{min}}$ までの酸素量 $\times (12/16) \times (100/39.4)$
- d) $\text{Wüstit}_{\text{min}} \rightarrow \text{Fe}$ までの酸素量 $\times (12/16) \times (100/24.6)$

もし $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ まで CO の間接還元がバッチタイプ炉で行なわれると、明らかに必要な炭素量は a)~d) の各段階での必要炭素量の総和だが、向流連続炉であると各相を経るときに求めた炭素量の単なる代数和ではなく、これよりもかなり少ない炭素量で全間接還元の遂行が期待される。このことは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ まで全部間接還元でなく $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{X}$ (X は Fe から Fe_3O_4 までの間の任意の酸素含有量) としても全く同様な考え方を支持できる。

以上の考え方をいまいし詳細に定量的に考えてみる。100% 間接還元で $\text{Wüstit}_{\text{min}}$ から Fe まで還元する場合に必要な CO 量は、奪うべき酸素量が $\text{Wüstit}_{\text{min}}$ の相境界線上で銑鉄 1 ton、すなわち銑鉄中の Fe 955kg (C=4.5%, 不純物なしと仮定) について 279.6kg だから $① 279.6 \times (28.01/12.01) \times (12.01/16) \times (1/1.2502) \times (100/24.6) = 1,594.3 \text{m}^3$ である。上の還元が終了した後

の排ガスはもちろん必要とした CO と同量であり、ただ 24.6% CO_2 , 75.4% CO 組成のものに変化している。

次に、もしこの成分の排ガス中 $x \text{m}^3$ を用いて $\text{Wüstit}_{\text{max}} \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{min}}$ の還元が遂行できるものとすれば次の代数方程式が成立する。すなわち、①の過程の排ガスは 24.6% の CO_2 を含むゆえこの排ガス中 $x \text{m}^3$ には $x \times (24.6/100) \text{m}^3$ の CO_2 があり、 $\text{Wüstit}_{\text{max}} \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{min}}$ なる還元反応②で消費される純 CO 量はその奪う酸素量から計算すれば 44.75m^3 であり、この反応で発生する CO_2 量もこの値である。かつ、②の反応後の排ガスの平衡組成は $\text{CO}_2 = 39.44\%$ であるから、②の反応後の排ガス中には $x \times (39.44/100) \text{m}^3$ の CO_2 が含まれている。

$$x \times (39.44/100) = 44.75 + x \times (24.6/100)$$

$$\therefore x = 301.60 \text{m}^3$$

次に、②の反応で発生した排ガス、すなわち上述の計算値 301.6m^3 , CO 60.56%, CO_2 39.44% の組成の排ガスを用いて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{max}}$ の反応③を行なわせるとすれば、この量のみでは③の反応を完全に遂行できず、さらに①の反応で生じた排ガスを加えねばならない。この添加必要量を $y \text{m}^3$ とする。③の反応で消費される純 CO 量はその奪うべき酸素量から 74.06m^3 と求められ、その結果発生する CO_2 量も 74.06m^3 である。そして③の反応後の気相平衡 $\text{CO}_2\%$ は 83.3 であるから、明らかに次式が成立する。

$$(83.3/100) \times (301.6 + y) = 74.06$$

$$+ (24.6/100) \times y + (39.44/100) \times 301.6$$

$$\therefore y = 103.66 \text{m}^3$$

したがって、③の反応後の排ガス量は $301.60 + 103.66 = 405.26 \text{m}^3$ となり、その組成は CO_2 83.3%, CO 16.7% である。

次に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元に必要な CO 量は奪うべ

Table 6. CO volume required for indirect reduction in consideration of counter-current furnace. (indirect reduction 100%)

Reaction stage	CO required m^3	CO_2 generated m^3	Waste gas generated m^3	Waste gas to add m^3
① $\text{Wüstit}_{\text{min}} \rightarrow \text{Fe}$	1594.3	392.23	1594.3	
② $\text{Wüstit}_{\text{max}} \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{min}}$	Maste gas of ①	44.75	301.60 (1292.73)*	301.60
③ $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Wüstit}_{\text{max}}$		74.06	405.26 (1181.08)*	103.66
④ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$		63.87	405.26 (1181.08)*	0
Total		574.91		405.26

Note: () * shows surplus volume in waste gas of ① on each reaction stage.

き酸素量から 63.87 m^3 であるが、③の排ガス中 $405.6 \times (16.7/100) = 67.66 \text{ m}^3$ の CO を含有するから十分④の還元反応を遂行し得る。

以上の計算結果を総括したものが Table 6 である。

すなわち、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ までに間接還元に必要な CO 量は、単に $\text{Wüstit}_{\min} \rightarrow \text{Fe}$ の還元に必要な CO 量で十分なことが了解される。

このような考え方により、直接還元率一定の場合、間接還元が理想的に平衡を維持しつつ還元が行なわれたと仮定したときの所要炭素量が求められるが、この値はその場合の理論最小炭素量を示していることになる。(まだ熱バランスについては無視する)

なお、銑鉄製造に際し銑鉄中に溶解する炭素量と炉頂ガス中にダスト中のコークス粉として失われる炭素量がある。この炉頂ガス中の炭素粉は操業状況により左右されるので、理論的考察上無視する。また銑鉄中に溶解吸収される炭素量は化学分析値、あるいは炭素の鉄中への溶解度を参照して、本論文では 4.5% として取扱う。

このような考察および仮定の下に、直接還元率を 100~0% まで 10% 刻みに一定とし、その場合の所要炭素量および CO/CO₂ の値を計算し次の Table 7 に示す。

Table 7 において、第 1 欄は直接還元率を%で示したもので、第 2 欄は反応の種類を示し、間接還元の%により Fe_2O_3 からどの程度間接還元によつて還元されるかを示してある。たとえば、直接還元率が 80% の場合、間接還元は 20% であるから、間接還元により $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応は全部終了し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4x}$ となることを示す。ここで Fe_3O_{4x} の x なる記号はこの Fe_3O_{4x} が Fe_3O_4 と Wüstit_{\max} との間のある成分であることを示す記号とする。ゆえに直接還元で Fe_3O_{4x} から Fe まで行なわれるものとした。他の場合も全く同様である。間接還元率が増加して行くと、間接還元のみにより $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{W}_x$ あるいは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}_x$ まで還元され、その残部が直接還元によつて還元されることを示している。ここで W_x あるいは FeO_x なる記号は、それぞれ Wüstit 中のある成分、 Wüstit_{\min} と Fe との中間組成を示す記号とする。

第 3 欄は単位重量の銑鉄を生産するために要する炭素量であつて、欄中最上段の数値は直接還元に必要な炭素量である。

Table 7 から明らかなごとく、直接還元率 60% 以上では、この直接還元で要する炭素量のみが全還元に必要な量であり、直接還元で発生した CO 量のみで残余の間接還元が遂行できることを示すものである。この欄中第 2 段目は直接還元率 50% 以下に存在し、間接還元率が

増加するほど還元に必要な CO 量が増加し、直接還元率が 50% 以下となればもはや直接還元で発生する CO 量のみでは間接還元が遂行できなくなり、羽口前で炭素を燃焼させて不足分を補償しなければならず、この羽口前で発生させる CO 中の C 量を示す。また、この欄中 $b[]$ で示したものは直接還元に必要な炭素量と間接還元に必要な炭素量との和を示し、もし銑鉄が炭素を吸収しなければ炭素比はこの値で与えられる。最下段は銑鉄中の C 4.5% と仮定した量と $b[]$ の値の和で、結局銑鉄の炭素比である。

第 4 欄は直接還元の結果発生した CO 量であり、第 5 欄は間接還元の結果発生した CO₂ 量を示す。

第 6 欄は間接還元のために必要な CO 量より直接還元で発生した CO 量を減じたもの、換言すれば間接還元不足する CO 量を羽口前で炭素を燃焼することにより補ったものである。

第 7 欄は炉頂ガス中の CO/CO₂ の比である。

Table 7 から判明するごとく、間接還元を平衡論的に考察した場合もつとも所要炭素量の少ない条件は直接還元率 50~60% の中間に位置する。

5.7 炭素比曲面上における平衡論的な極限

Fig. 4 は単に炭素のマスバランスのみより考察した炭素比曲面であつて、間接還元の際に存する平衡論的考察を本章で詳細に行なつたので、Fig. 4 の炭素比曲面において平衡論的にも成立する範囲を示すことができる。すなわち、Table 7 の結果およびそれに用いた計算方法によつて Fig. 4 の炭素比曲面上にこの制限範囲を示したものが作図できる。

実際の溶鋳炉は平衡論的な極限值で操業し得るものではなく、これよりも上の炭素比曲面上の点で操業しているが、熱的バランスをしばらく無視すると、自溶性焼結鋳の使用、鋳石整粒の強化など被還元性を向上させる処理や操業法を行なえば、その極限として本章で示した値で操業し得る可能性を示し、これより下の炭素比あるいは CO/CO₂ の値では理論的に絶対操業し得ないことを示すものである。(本章では炭素比曲面の図示は省略し熱バランス的制限を入れた完全なものを次章に掲出する)

6. 熱バランスの見地よりの考察

6.1 序 論

4 および 5 において、炭素バランスおよび平衡論の見地より溶鋳炉操業が行なわれるための必要条件につき詳細な検討を加えてきた。

溶鋳炉操業においては、常温で炉頂より入った装入物

Table 7. Relation between direct reduction rate and consumed carbon and top gas ratio (CO/CO₂) in the case where indirect reduction takes place in equilibrium.

Direct reduction rate	Reaction	Consumed carbon (g/g pig)	CO volume by direct reduction (l)	CO ₂ volume (l)	CO volume required for indirect reduction	Top gas ratio (CO/CO ₂)
100% D.R	Direct reduction	b [0.3080]	0.5746	0		
	Indirect reduction { Sum.	0.3530	0.5746		0	
90% D.R	Direct reduction	b [0.2772]	0.5172			
	Indirect reduction { Fe ₂ O ₃ → Fe ₂ O _{3x} Sum.	0.3222	0.5172	0.0575	0	7.997
80% D.R	Direct reduction	b [0.2464]	0.4597			
	Indirect reduction { Fe ₃ O ₄ → Fe ₃ O _{4x} Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄ Sum.	0.2914	0.4597	0.0511 0.0639 0.1150	0	2.998
70% D.R	Direct reduction	b [0.2157]	0.4023			
	Indirect reduction { W _{max} → W _x Fe ₃ O ₄ → W _{max} Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄ Sum.	0.2607	0.4023	0.0345 0.0741 0.0639 0.1725	0	1.332
60% D.R	Direct reduction	b [0.1848]	0.3448			
	Indirect reduction { W _{min} → FeO _x W _{max} → W _{min} Fe ₂ O ₃ → W _{max} Sum.	0.2298	0.3448	0.0494 0.0448 0.1380 0.2322	0	0.486
50% D.R	Direct reduction	0.1540	0.2873			
	Indirect reduction { W _{min} → FeO _x Fe ₂ O ₃ → W _{min} Sum.	0.0743 b [0.2283] 0.2733	0.4258	0.1047 0.1827 0.2874	(0.0743) 0.1386	0.481
40% D.R	Direct reduction	0.1232	0.2299			
	Indirect reduction { W _{min} → FeO _x Fe ₂ O ₃ → W _{min} Sum.	0.2305 b [0.3537] 0.3987	0.6599	0.1622 0.1827 0.3449	(0.2305) 0.4300	0.963
30% D.R	Direct reduction	0.0924	0.1724			
	Indirect reduction { W _{min} → FeO _x Fe ₂ O ₃ → W _{min} Sum.	0.3864 b [0.4788] 0.5238	0.8932	0.2197 0.1827 0.4024	(0.3864) 0.7208	1.219
20% D.R	Direct reduction	0.0616	0.1149			
	Indirect reduction { W _{min} → FeO _x Fe ₂ O ₃ → W _{min} Sum.	0.5425 b [0.0641] 0.6491	1.1269	0.2772 0.1827 0.4599	(0.5425) 1.0120	1.450
10% D.R	Direct reduction	0.0308	0.0575			
	Indirect reduction { W _{min} → FeO _x Fe ₂ O ₃ → W _{min} Sum.	0.6986 b [0.7294] 0.7744	13.607	0.3347 0.1827 0.5174	(0.6986) 1.3032	1.630
0% D.R	Direct reduction	0	0			
	Indirect reduction { W _{min} → Fe Fe ₂ O ₃ → W _{min} Sum.	b [0.8543] 0.8993	1.5943	0.3922 0.1827 0.5746	0.8543 1.5943	1.773

Note: The values in b[] show the carbon quantity consumed in mass balanced in the equilibrium.

In the first column, summation (sum.) represents the total carbon quantity acting as reducing reagent and absorbed into pig iron, in the second one, the total CO quantity generated from the carbon in b[], and in the fourth one, the CO gas to be supplied to the indirect reduction (I.R.), which is the difference of CO for I.R. and that generated from direct reduction (D.R.). The values in () are the carbon amount in CO to be supplied for I.R. The subscript *x* represents the medium composition in phase diagram of Fe-O system, i. e., Fe₂O_{3x} in Fe₂O₃-Fe₃O₄, W_x(Wüstite) in Wüstite phase, W_{max} (Wüstite with maximum O), W_{min} (Wüstite with minimum O) and FeO_x in W_{min} (or stoichiometric FeO)-Fe.

が順次降下しながら、羽口からの熱風により炉内で種々の加熱、反応、溶解の結果として、炉底より出鉄、出滓および炉頂からの炉内ガスの逃散が行なわれるもので、これらに要する熱量を炉内で発生させねばならない。

したがって、前章までに考察した炭素比曲面の各点で熱量の不足する点においては、たとえ炭素バランス、平衡論的必要条件を満足していても、溶鉱炉操業は可能でなく、溶鉱炉操業を維持するためにはさらに厳しい熱的バランスによる制限条件を付す必要がある。

定性的に考えれば、間接還元率が 100% の場合前章の Table 7 から、銑鉄 1 t を作るためには C 899.3kg を CO に燃焼させた量の CO が必要であることを示すが、この値は現時の溶鉱炉のコークス比よりはるかに高く、羽口前で C 899.3kg を CO に燃焼させるときに発生する熱量が炉内の加熱、反応および溶解に要する熱量を十分充足していることを暗示する。

しかしながら、順次直接還元率が上昇すれば、平衡論的に考えた場合の必要 CO 量が順次減じ、羽口前で燃焼すべき炭素量も減少し、かつ直接還元率の増加に伴う所要熱量の増加があり、ある程度以上直接還元率を上昇させると、熱的バランスを維持できなくなり、その不足量に相当するだけ炭素を羽口前で燃焼させねばならなくなり、平衡論的考察で計算した炭素比よりもこの不足炭素量だけ多くしなければ溶鉱炉操業は行なえないことになる。この点についてさらに詳細に定量的な検討を本章で検討したい。

6.2 還元反応に伴う熱量 (還元反応熱)

溶鉱炉内において熱バランスを考察する場合、次の如き要因が考えられる。すなわち、熱エネルギーを与えるものとして純粋な Fe_2O_3 のみの操業の場合

- 送風の顕熱
 - 羽口前の熱風によるコークスの燃焼
 - 炉内における反応発生熱量
- 一方、熱を失う経過としては
- 鉱石の加熱による熱量

e) 炉内における反応吸熱量

f) 溶解熱量

g) 炉頂ガスの持去る顕熱、その他熱損失

この内、熱損失に属する因子は炉の特性に属するものだから、理論的にはこれを無視するのが当然である。したがって、以下に述べるのは、溶鉱炉の熱損失が改良されて、その極限として熱損失が零になつた理想的な条件についてのことである。

直接還元率と炭素比との関係を考える場合、直接還元は吸熱、間接還元が発熱であることはきわめて大きな因子となつて響いてくる。次に各反応の各温度における反応熱の計算結果を示すと Table 8 のごとくなる。

反応に要する (または発生する) 熱量は、その反応の ΔH あるいは反応系の単位重量に対する反応熱とその反応に関与する質量によつて求めることができる。

5.5 で各還元温度を仮定したので、形式的には $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応は 800°C あるいは $1,000^\circ\text{C}$ で起ることになり、この温度までは Fe_2O_3 の状態のままに加熱される。この温度までの鉱石比は

$$\frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ の分子量}) \times 0.955}{2 \times (\text{Fe の原子量})} = 1.3654 \text{ となる。}$$

また同様に $1,000^\circ\text{C}$ あるいは $1,100^\circ\text{C}$ までは Fe_3O_4 の鉱石比は 1.3198 になる。

Wüstite は化学量論的には Fe_3O_4 と FeO がある割合で固溶したものとし、そのときの酸素含有量より Wüstite_{max} および Wüstite_{min} の鉱石比が同様に計算される。

これらの結果を総括して示すと次の Table 9 になる。

なお、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Wüstite}$ の還元ではその熱化学データ不足のため、本質的には $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ がその化学反応であるとみなした。ただ Fe_3O_4 -Wüstite_{max} の平衡領域では Fe_3O_4 と Wüstite_{max} との共存するところなので、 Fe_3O_4 の一部が FeO になり、全体として Wüstite_{max} の組成に還元されるものとした。

次に、Wüstite_{max} \rightarrow Wüstite_{min} の還元においては、

Table 8. Kind of reaction and ΔH at each temperature.

Kind of reaction	ΔH					
	25°C	800°C	1,000°C	1,100°C	1,400°C	
Direct reduction	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$ $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	25,600 46,900 38,100		26,735 41,738	40,810	34,022
Indirect reduction	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	-15,650 5,650 -3,150	-13,181	1,013	434	-4,462

Table 9. Ore ratio on the boundary of each phase.

Phase	Ore ratio	Temperature limit (assumed)
Fe ₂ O ₃	1.3654	0~ 800°C Indirect reduction
Fe ₃ O ₄	1.3198	0~1,000°C Direct reduction
Wüstite _{max}	1.2696	800~1,000°C Indirect reduction
Wüstite _{min}	1.2349	1000°C
Stoichiometric FeO	1.2286	1,000~1,100
Metallic Fe	0.9550	1,100~1,400
		1,400~melt

Table 10. Heats of reaction and weights of iron oxide at each temperature at the constant rate of direct reduction.

Kind of reaction	R* H**	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%	0%
		3Fe ₂ O ₃ +C =2Fe ₃ O ₄ +CO	Weight of Fe ₂ O ₃ 55.80 cal/g (1000°C)	1.36538 76.188	0.13657 7.621							
3Fe ₂ O ₃ +CO =2Fe ₃ O ₄ +CO ₂	Weight of Fe ₂ O ₃ -27.51 cal/g (800°C)		1.22881	1.36538	1.36538	1.36538	1.36538	1.36538	1.36538	1.36538	1.36538	1.36538
				-33.805	-37.562	-37.562	-37.562	-37.562	-37.562	-37.562	-37.562	-37.562
Fe ₃ O ₄ +C =3FeO+CO	Weight of Fe ₃ O ₄ 180.25 cal/g (1000°C)	0.72617 130.892	0.72617 130.892	0.19826 35.736								
Fe ₃ O ₄ +CO =3FeO+CO ₂	Weight of Fe ₃ O ₄ 4.37 cal/g (1000°C)			0.52791	0.72617	0.72617	0.72617	0.72617	0.72617	0.72617	0.72617	0.72617
				2.307	3.173	3.173	3.173	3.173	3.173	3.173	3.173	3.173
Fe ₃ O ₄ +C =3FeO+CO	Weight of Fe ₃ O ₄ 176.25 cal/g (1100°C)	0.59362 104.626	0.59362 104.626	0.59362 104.626	0.19797 34.892							
Fe ₃ O ₄ +CO =3FeO+CO ₂	Weight of Fe ₃ O ₄ 1.87 cal/g (1100°C)				0.39565	0.59362	0.59362	0.59362	0.59362	0.59362	0.59362	0.59362
					0.740	1.110	1.110	1.110	1.110	1.110	1.110	1.110
FeO+C =Fe+CO	Weight of FeO 473.51 cal/g (1400°C)	1.22859 581.750	1.22859 581.750	1.22859 581.750	1.22859 581.750	1.10573 523.574	0.92143 436.306	0.73714 349.043	0.55284 261.775	0.36859 174.531	0.18430 87.268	
FeO+CO =Fe+CO ₂	Weight of FeO -62.10 cal/g (1400°C)					0.12286	0.30716	0.49145	0.67575	0.86000	1.04429	1.22859
						-7.630	-19.075	-30.519	-41.964	-53.406	-64.850	-76.295
Total heats of reaction		893.456	791.084	686.857	582.993	482.665	383.952	285.245	186.532	87.846	-10.861	-109.574
Heats of Heating and smelting		501.119	497.856	497.493	497.493	497.493	497.493	497.493	497.493	497.493	497.493	497.493
Summation of heats of reaction, heating and smelting		1394.575	1288.940	1184.350	1080.486	980.158	881.445	782.738	684.025	585.339	486.632	387.919

R*: Rate of direct reduction H**: Heat of reaction

Wüstit は相としては FeO だが、濃度的には酸素が化学量論的な FeO よりも過剰である。この理由は鉄原子の格子欠損に基づく、すなわち、Wüstit は Fe₃O₄ と FeO の固溶体と考えれば、この固溶体中の Fe₃O₄ の濃度が零に近づく前に鉄を析出することになり、Wüstit_{min} の組成のもので、なお FeO の中に少量の Fe₃O₄ が固溶していることになる。

つまり、Wüstit_{min} および Wüstit_{max} はいわゆる端子固溶体である。したがって、Wüstit 相形成のためには、Fe₃O₄+FeO→Wüstit を生ずるための溶解による熱含量の差が存在し、還元の際してこれに相当する熱量を反応熱に付加しなければならない。本論文では明確なデータの欠如からこれを省略したが、他の反応熱に比べてそれほど大きくないことは明白である。

以上の考察から、実際に反応で要求される熱量を求め
る手続きを経て計算されたのが Table 10 である。

すなわち、Table 10 においては反応の種類と温度で
得た反応式についての熱量は各鉱石 1 g についての熱量
に換算した。また、直接還元率と酸化鉄の種類および反
応に関与する重量は Fe-O 状態図の該温度における相境
界の値をそれぞれ直接還元率の分担に応じて配分した値を
用い、その配分による値を各酸化鉄 1 g の反応熱に乘じ
て求めたものである。

6.3 加熱および溶解に必要とする熱量

800・1,000, 1,100, 1,400°C なる温度まではそれぞ
れ Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO の形で加熱され、1,400°C で
Fe となつたものは、さらに 1,500°C まで加熱・溶解さ
れて出銑されるものと仮定したので、その重量としては
Table 9 の鉱石比がそのまま使用される。

加熱に要する熱量は比熱と温度と質量の積であるが、
比熱は一般に温度の函数として表わされるゆえ、分子量
と比熱の積である分子熱によつて求めるのが便利であ
る。また、温度差は常温を基準とした。

鉱石 1 mol および 1 g について得られた熱量は次の
通りである。

Fe₂O₃

25°C→ 800°C 26,115 cal/ mol 163.53 cal/g

25°C→1,000°C 34,336 cal/ mol 215.00 cal/g

Fe₃O₄

800°C→1,100°C 17,838 cal/ mol 77.04 cal/g

1,000°C→1,100°C 6,146 cal/ mol 26.54 cal/g

FeO

1,100°C→1,400°C 5,248 cal/ mol 73.04 cal/g Fe

1,400°C→1,500°C 4,842 cal/ mol 86.70 cal/g

および $\gamma \rightarrow \delta$ 変態熱と溶解熱

したがつて、加熱・溶解に必要な熱量は 100% D.R
のとき 501.119 cal/g pig, 90% D.R で 497.856 cal/g
pig, 80% 以下の D.R の場合は 497.493 cal/g pig と
なる。

これを併せて Table 10 の最下段に必要な量を各直接
還元率の場合につき示した。

以上は主に吸熱反応であつて、これを供給する熱源と
して燃焼炭素の発熱および送風顕熱が考えられる。

6.4 送風顕熱と燃焼すべき炭素量の関係

炭素を羽口前で熱風によつて酸化し CO として熱量を
発生する反応は $C + 1/2 O_2 = CO$ であり、羽口前では究
極的に炭素は CO₂ に酸化されることはない。

この場合酸素供給源である送風量は燃焼に用いられる
炭素量によつて決定されるもので、逆に送風の顕熱は送

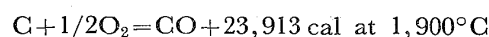
風量に比例するから、送風顕熱は炭素 1 g について付加
した値として処理するのが望ましい。炉内では送風温度
より遙かに高い温度域が存在するが、顕熱としては炉頂
ガス温度と送風温度の差が評価因子と思われる。送風温
度は 700°C 程度から 1,000°C 以上まで上昇した現時点
まで広範囲だが、炉頂温度は 200°C とし、送風温度は
700°C ~ 1,100°C を 100°C 刻みで考察した。衝風は
4N₂+O₂ なる空気を用い、この中の酸素が燃焼に用い
られる。

次に送風温度と空気(酸素および窒素)の有する顕熱
を求めたものを示す。空気 1 mol および 1 g 炭素に換
算したもののついての顕熱は次のようにして算出する。

空気 1 mol は 28.81 g で、この中に酸素 6.5 g 含ま
れるので、酸素 1 g を含む空気量は $28.81 \times 1/6.5$, し
たがつて炭素 1 g に相当する空気量は $28.81 \times 1/6.5 \times$
 $16/12$ となる。このことから(空気 1 g 当りの顕熱 $\times 28.81$
 $\times 1/6.5 \times 16/12$) が炭素について付加すべき顕熱の効果
である。

送風温度	4Q	
1,100°C	6,681 (cal/ mol air)	1369.3200 (cal/g)
1,000	5,898 (")	1218.8381 (")
900	5,126 (")	1050.6113 (")
800	4,364 (")	894.4335 (")
700	3,614 (")	740.7157 (")

炭素は羽口付近の高温ですべて CO を発生するような
酸化反応を示すものとし、この温度を 1,900°C とすれ
ばその熱化学方程式は次のようになる。



(羽口における燃焼温度が低ければ低いほど反応熱は
大きくなる)

そこで、炭素 1 g についての反応熱量は $23,913 \times (1/$
 $12) = 1,991.0908$ となり、これと上述の顕熱効果の熱量
の和が炭素 1 g を燃焼したとき熱収支に寄与する熱量で
ある。

結局、炭素 1 g を各温度に予熱した空気酸化すると
きの熱量は下記の通りである。

1,100°C	3366.0450 (cal/g C)
1,000	3199.9929 (")
900	3044.1702 (")
800	2888.5524 (")
700	2733.1806 (")

以上で熱バランスを考察すべき因子についての基礎デ
ータを得たので直接還元率とこのとき必要な熱量から燃
焼すべき炭素量、およびこれにより発生する CO 量を求
めたものが Table 11 である。

Table 11. Relation between blast temperature and carbon and CO generated in heat balance.

Rate of direct reduction	1100°C		1000°C		900°C		800°C		700°C	
	C(g)	CO(l)	C(g)	CO(l)	C(g)	CO(l)	C(g)	CO(l)	C(g)	CO(l)
100%	0.4143	0.7728	0.4358	0.8129	0.4581	0.8545	0.4828	0.9006	0.5102	0.9517
90	0.3829	0.7143	0.4028	0.7514	0.4234	0.7898	0.4462	0.8323	0.4716	0.8797
80	0.3519	0.6564	0.3701	0.6904	0.3891	0.7258	0.4100	0.7648	0.4333	0.8083
70	0.3210	0.5988	0.3377	0.6299	0.3549	0.6620	0.3741	0.6978	0.3953	0.7374
60	0.2912	0.5432	0.3063	0.5714	0.3220	0.6007	0.3393	0.6329	0.3586	0.6689
50	0.2619	0.4885	0.2755	0.5139	0.2896	0.5402	0.3052	0.5693	0.3225	0.6016
40	0.2325	0.4337	0.2446	0.4563	0.2571	0.4796	0.2710	0.5055	0.2864	0.5343
30	0.2032	0.3790	0.2138	0.3988	0.2247	0.4192	0.2368	0.4417	0.2503	0.4669
20	0.1739	0.3244	0.1829	0.3412	0.1923	0.3587	0.2026	0.3779	0.2142	0.3996
10	0.1446	0.2697	0.1521	0.2837	0.1599	0.2983	0.1685	0.3143	0.1780	0.3320
0	0.1152	0.2149	0.1212	0.2261	0.1274	0.2377	0.1343	0.2505	0.1419	0.2647

6.5 マスバランス、間接還元における平衡論的条件および熱バランスの条件をも考慮したところの溶鋳炉操業が行なわれるための必要にして十分な場合の炭素比曲面4, 5で溶鋳炉操業が行なわれる場合についての必要条件につき詳述し、また本章では高炉操業の充足すべき熱バランスの条件について詳細に考察した。

これらの3つの条件は溶鋳炉操業において全部満足しなければならないもので、その内のどの条件が欠けても操業は成立し得ない。ただマスバランスの条件は平衡論的条件の中に必ず含まれるので、実際には平衡論的条件と熱バランスの条件の2つが満足されればよい。

これらの2条件を満足するためには Table 7 と Table 11の結果より次の Table 12 が求められる。Table 12 は現在の溶鋳炉操業の常識である送風温度 700, 800, 900, 1,000, 1,100°Cにおいて各直接還元率(10% 刻み)におけるもつとも理想的なときの極限の値を示している。

Table 12 において、各還元率を示す欄における C g の段はその%の直接還元率で消費される総炭素量、即炭素比を示している。この総炭素量とは、(イ)熱的不足の場合、すなわち直接還元率の高い方では直接還元で消費されるC量 (Table 7 に示した値) と Table 11 の同じ還元率の場合の熱的に必要なC量との和で与えられ、(ロ)間接還元の高い方では間接還元に必要な CO より直接還元で発生したCOを差引いたものを羽口前で燃焼させる訳だが、この量が Table 11 の熱バランスより計算した値より、すでに大きい場合には、直接還元に必要なC量と上述の羽口前燃焼C量の和で与えられる。

第2段は直接還元で発生したCO量と羽口前で発生したCO量の和を与えている。

第3段は間接還元で発生したCO₂量で、第4段は上のようにして求めたところの (CO-CO₂)/CO₂で与えられ、炉頂における CO/CO₂ の値を示す。

Table 12 の結果から、溶鋳炉操業が可能な場合、すなわち平衡論的条件および熱的條件の両者を満足する場合の炭素比曲面上の制限を示すことができる。これを送風温度 1,000°Cの場合について作図したものが Fig. 8

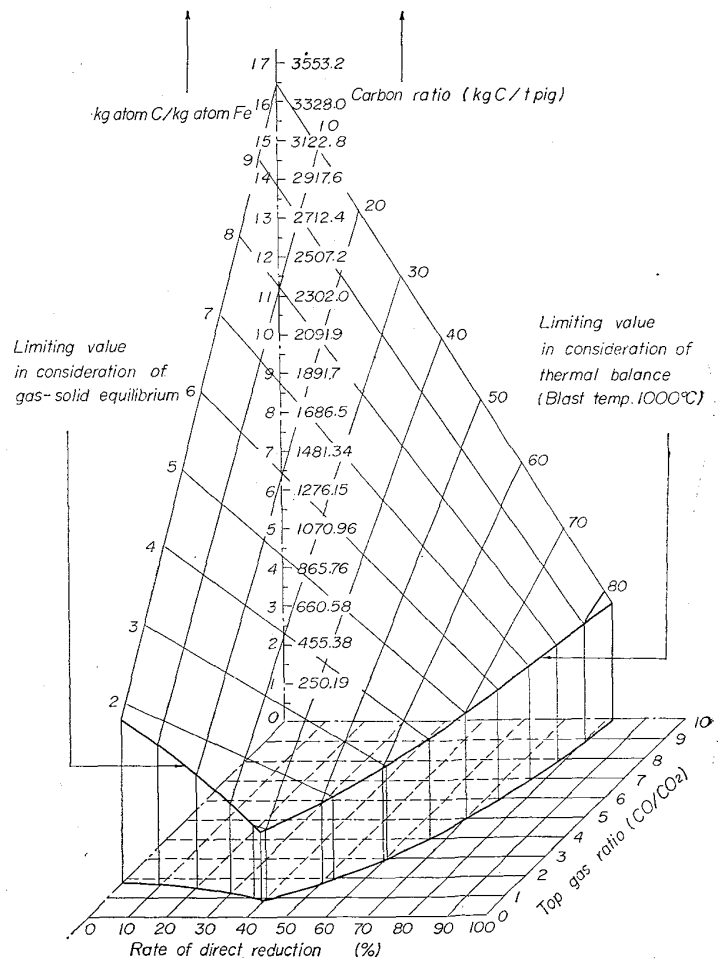


Fig. 8. Diagram of carbon ratio curved surface.

Table 12. Direct reduction rate, top gas ratio and carbon ratio at each blast temperature in consideration of equilibrium and heat balance.

Direct reduction rate	Blast temp.		1100°C	1000°C	900°C	800°C	700°C
	Item						
100%	C	g	0.7673	0.7888	0.8111	0.8358	0.8632
	CO	l	1.3474	1.3875	1.4291	1.4752	1.5263
	CO ₂	l	0	0	0	0	0
	CO/CO ₂		∞	∞	∞	∞	∞
90%	C	g	0.7051	0.7250	0.7456	0.7684	0.7938
	CO	l	1.2315	1.2686	1.3070	1.3495	1.3969
	CO ₂	l	0.0575	0.0575	0.0575	0.0575	0.0575
	CO/CO ₂		20.417	21.063	21.730	22.470	23.294
80%	C	g	0.6433	0.6615	0.6805	0.7014	0.7247
	CO	l	1.1161	1.1501	1.1855	1.2245	1.2680
	CO ₂	l	0.1150	0.1150	0.1150	0.1150	0.1150
	CO/CO ₂		8.705	9.001	9.309	9.648	10.026
70%	C	g	0.5817	0.5984	0.6156	0.6348	0.6560
	CO	l	1.0011	1.0322	1.0643	1.1001	1.1397
	CO ₂	l	0.1725	0.1725	0.1725	0.1725	0.1725
	CO/CO ₂		4.804	4.984	5.170	5.377	5.607
60%	C	g	0.5210	0.5361	0.5518	0.5691	0.5884
	CO	l	0.8870	0.9162	0.9455	0.9777	1.0137
	CO ₂	l	0.2322	0.2322	0.2322	0.2322	0.2322
	CO/CO ₂		2.820	2.946	3.072	3.211	3.366
50%	C	g	0.4609	0.4745	0.4886	0.5042	0.5215
	CO	l	0.7759	0.8011	0.8274	0.8565	0.8888
	CO ₂	l	0.2874	0.2874	0.2874	0.2874	0.2874
	CO/CO ₂		1.700	1.787	1.879	1.980	2.093
40%	C	g	0.4007	0.4128	0.4253	0.4392	0.4546
	CO	l	0.6636	0.6862	0.7095	0.7354	0.7642
	CO ₂	l	0.3449	0.3449	0.3449	0.3449	0.3449
	CO/CO ₂		0.924	0.990	1.057	1.132	1.216
30%	C	g	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238	0.5238
	CO	l	0.8932	0.8932	0.8932	0.8932	0.8932
	CO ₂	l	0.4024	0.4024	0.4024	0.4024	0.4024
	CO/CO ₂		1.220	1.220	1.220	1.220	1.220
20%	C	g	0.6491	0.6491	0.6491	0.6491	0.6491
	CO	l	1.1269	1.1269	1.1269	1.1269	1.1269
	CO ₂	l	0.4599	0.4599	0.4999	0.4599	0.4599
	CO/CO ₂		1.450	1.450	1.450	1.450	1.450
10%	C	g	0.7744	0.7744	0.7744	0.7744	0.7744
	CO	l	1.3607	1.3607	1.3607	1.3607	1.3607
	CO ₂	l	0.5174	0.5174	0.5174	0.5174	0.5174
	CO/CO ₂		1.630	1.630	1.630	1.630	1.630
0%	C	g	0.8993	0.8993	0.8993	0.8993	0.8993
	CO	l	1.5936	1.5936	1.5936	1.5936	1.5936
	CO ₂	l	0.5749	0.5749	0.5749	0.5749	0.5749
	CO/CO ₂		1.772	1.772	1.772	1.772	1.772

である。

Fig. 8 をみてわかるように、平衡論的条件はマスバラ

ンスのみより考えた炭素比曲面において間接還元の高い側における制限と考えられるのに対し、熱的条件は直接

還元率の高い側における制限条件であると考えられる。

通常の溶鋳炉操業の場合は必ず Fig. 8 の炭素比曲面上の各点で操業されていることになるが、溶鋳炉操業がもつとも理想的に行なわれるにはこの曲面上でもつとも低い炭素比を示すところで操業するのが望ましく、そのときの条件として直接還元率約39%、炉頂ガス比約0.95である、

これらのことをなおいっそう明確に理解するため、この Fig. 8 の炭素比曲面を $y-z$ 平面、すなわち炉頂ガス比-炭素比平面に投影したものが次の Fig. 9 であり、同じく炭素比曲面を $x-z$ 平面、すなわち直接還元率-炭素比平面に投影したものが Fig. 10 である。

すなわち、Fig. 8 の炭素比曲面上の各点は Fig. 9, 10, の実線で示される区域内にプロットされることになり、この区域内においてのみ実際操業が可能であり、この区域外では断じて溶鋳炉操業は可能でない。

実際の溶鋳炉操業においては、通常30~50%の直接還元率のところで操業しており、またいままでの考察によりもつとも低い炭素比を与える直接還元率は約39%であることが示されたが、Fig. 8~11は直接還元率の分割が10%刻みであつて本質的な考察にはこれで十分だが、実際操業の参考に供すべく30~50%の範囲を1%刻みに同様な手法で計算した結果を Table 13 に示す。

この Table 13 によつて、Fig. 8 の炭素比曲面の一部を拡大して示せるが、理論的には Fig. 8 のみで十分と思われるので略し、単にその炭素比曲面の $y-z$ 平面、すなわち炉頂ガス比-炭素比平面に投影した Fig. 11 を示すに止める。

7. 実際の溶鋳炉操業における本理論に対する考察

7.1 序論

溶鋳炉操業においてコークス比は酸化鉄中の酸素の鉄に対する割合; n , 炉頂ガス比; γ および直接還元率; D.R. の函数である。これらの変数はいずれも独立変数だが、その変数領域は平衡論的あるいは熱バランス的条件を考慮することによつて一定の制限を受けることになる。

従来溶鋳炉操業の管理といえは、炉頂ガス比のみに注目し、直接還元についてほとんどなんらの注意も払わず、かえつてこれをソリューションロ

ス反応として嫌つて来た傾向がないでもない。もちろん炉頂ガス比の値を低下させることはコークス比を下げるための大きな因子であることは既述の通りだが、同等の比重で直接還元の結果す役割も考慮すべきことも既述のごとく明らかである。すなわち従来の間接還元無条件優

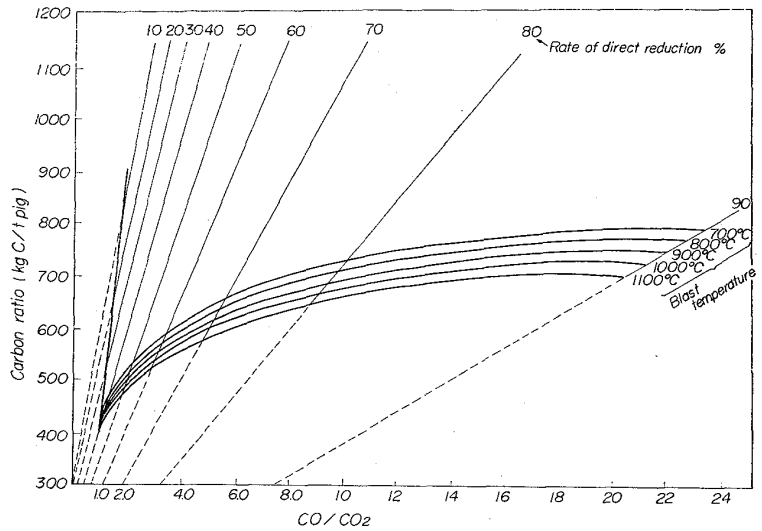


Fig. 9. Relation between top gas ratio and carbon ratio in the constant direct reduction in consideration of gas-solid equilibrium and thermal balance.

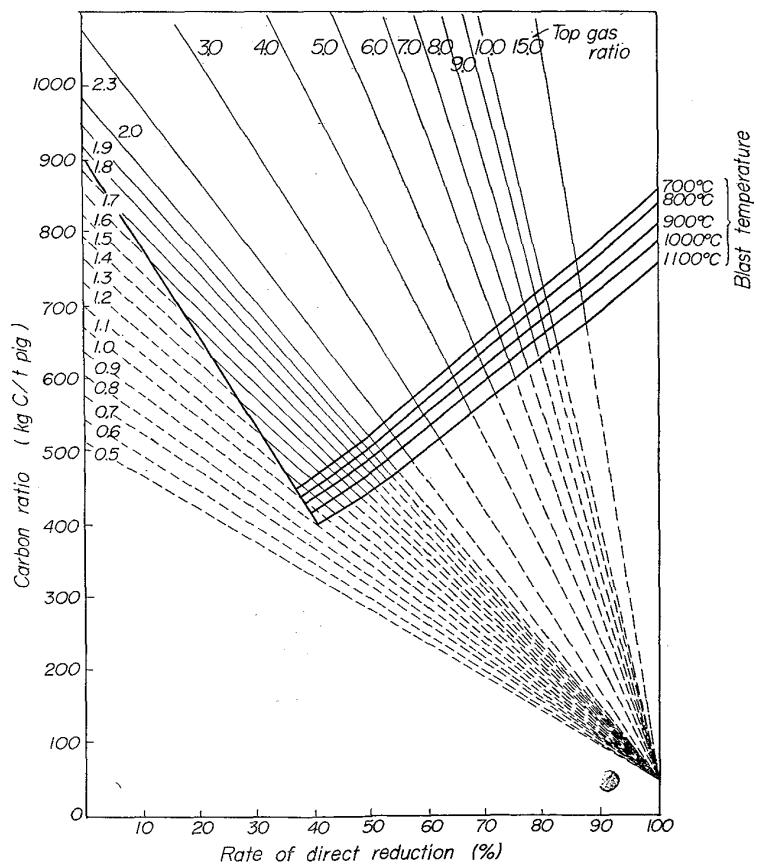


Fig. 10. Relation between direct reduction rate and carbon ratio in the constant top gas ratio in consideration of gas-solid equilibrium and thermal balance.

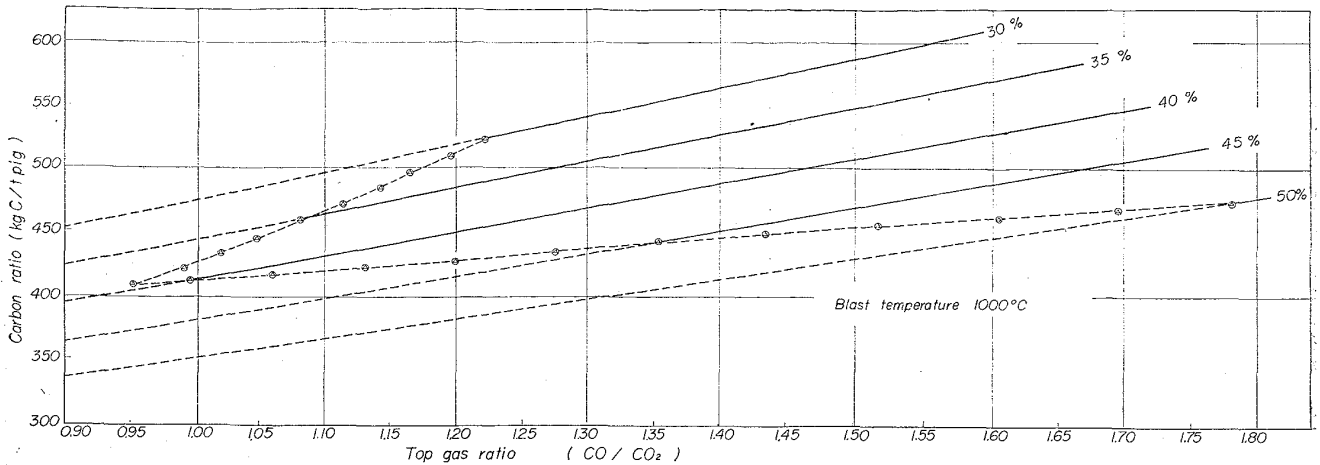


Fig. 11. Relation between top gas ratio and carbon ratio at the constant rate of direct reduction (D.R. 30~50%).

Table 13. Relation between direct reduction rate and CO/CO₂ at blast temperature 1,000°C.

D.R. %	Carbon rate (g/g pig)	CO volume (l/g pig)	CO ₂ volume (l/g pig)	CO/CO ₂
50	0.4745	0.8011	0.2874	1.787
49	0.4683	0.7897	0.2932	1.693
48	0.4621	0.7782	0.2990	1.604
47	0.4560	0.7667	0.3047	1.516
46	0.4498	0.7552	0.3105	1.433
45	0.4437	0.7437	0.3162	1.352
44	0.4375	0.7322	0.3219	1.275
43	0.4313	0.7207	0.3277	1.199
42	0.4252	0.7092	0.3334	1.127
41	0.4190	0.6977	0.3392	1.057
40	0.4128	0.6862	0.3449	0.990
39	0.4112	0.6833	0.3507	0.948
38	0.4237	0.7066	0.3564	0.983
37	0.4363	0.7299	0.3622	1.015
36	0.4488	0.7532	0.3679	1.047
35	0.4613	0.7766	0.3737	1.078
34	0.4737	0.7999	0.3794	1.108
33	0.4862	0.8233	0.3852	1.137
32	0.4988	0.8465	0.3909	1.166
31	0.5113	0.8699	0.3967	1.193
30	0.5238	0.8932	0.4024	1.220

位性は捨て去るべきであり、直接還元の結果す役割に対して十分な注意を払う必要がある。

溶鉄炉を実際操作する場合、Fig. 8 に示す炭素比曲面の平衡論的あるいは熱的条件制限線上での操作は不可能であり、これらの線はもし理想的に行なつたとき到達し得る極限を示したにすぎず、制限線より上方の炭素比曲面で操作していることになる。

7.2 直接還元率と炉頂ガス比との関連について

溶鉄炉操作における平衡論的制限および熱バランスの制限内 (Fig. 8 の炭素比曲面上) で、直接還元率の微小変化 $dD.R$ および炉頂ガス比の微小変化 $d\gamma$ を受けたときの炭素比の変化量は

$$X = n(1 + \gamma)(1 - D.R.) \dots \dots \dots (14) \text{式より}$$

$n = \text{constant}$ とすると、

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial \gamma} \right)_{D.R.} d\gamma + \left(\frac{\partial X}{\partial D.R.} \right)_{\gamma} dD.R. \dots (15)$$

ここで $(\partial X / \partial \gamma)$ は直接還元率一定の場合に炉頂ガス比の変化による炭素比の変化割合を示し、 $(\partial X / \partial D.R.)$ は炉頂ガス比一定の場合に直接還元率の変化による炭素比の変化する割合を示すものである。

(14)式より、

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \gamma} \right)_{D.R.} = n(1 - D.R.) \dots \dots \dots (16)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial D.R.} \right)_{\gamma} = -n(1 + \gamma) \dots \dots \dots (17)$$

装入物が純 F_2O_3 のみと仮定すれば $n = 1.5$ ゆえ (16)

(17)は、

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \gamma} \right)_{D.R.} = 1.5(1 - D.R.) \dots \dots \dots (16)'$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial D.R.} \right)_{\gamma} = -1.5(1 + \gamma) \dots \dots \dots (17)'$$

実際操作上直接還元率は 0.3~0.5 (30%~50%) であるので、この範囲で直接還元率 1% 刻みに炉頂ガス比の変化に対する炭素比の変化量 $(\partial X / \partial \gamma)_{D.R.}$ を計算したものが Table 14 である。この計算値は kg atom C/kg atom Fe なる単位で示されており、具体的な数字として理解し難い。そこで、鉄 1 t 中に鉄を 955 kg 含むものとし、炉頂ガス比が単位量 (0.01) 変化したときの炭素比の変化量を kg C/t pig で示したものが第 3 欄である。

Table 14 から明らかに、炉頂ガス比の変化による炭素比の影響は直接還元率の低い方で大きい。たとえば炉頂ガス比が 0.01 だけ悪くなると、直接還元率 50% のところでは炭素比は 1.54 kg/t pig 悪化するが、直接還元率 30% のところでは炭素比は 2.16 kg/t pig 悪化することを示す。

次に (17)' 式において、炉頂ガス比を通常溶鉄炉操作に近い変化範囲で 0.05 刻みに $(\partial X / \partial D.R.)_{\gamma}$ の値を

Table 14. Relation between top gas ratio(CO/CO₂) and carbon ratio at the constant rate of direct reduction. (Assuming that 955 kg Fe is contained in ton pig)

D.R _i	$\left(\frac{\partial X}{\partial \gamma}\right)_{D.R_i}$ =1.5(1-D.R _i) kg atm C/kg atom Fe	$\left(\frac{\partial X}{\partial \gamma}\right)_{D.R_i} \times 12 \cdot 01$ $\times 955/55 \cdot 85 \times 1/100$ kg C/t pig
0.50	1.5×0.50=0.750	1.540
0.49	1.5×0.51=0.765	1.571
0.48	1.5×0.52=0.780	1.602
0.47	1.5×0.53=0.795	1.633
0.46	1.5×0.54=0.810	1.663
0.45	1.5×0.55=0.825	1.694
0.44	1.5×0.56=0.840	1.725
0.43	1.5×0.57=0.855	1.756
0.42	1.5×0.58=0.870	1.787
0.41	1.5×0.59=0.885	1.817
0.40	1.5×0.60=0.900	1.848
0.39	1.5×0.61=0.915	1.879
0.38	1.5×0.62=0.930	1.910
0.37	1.5×0.63=0.945	1.941
0.36	1.5×0.64=0.960	1.972
0.35	1.5×0.65=0.975	2.002
0.34	1.5×0.66=0.990	2.033
0.33	1.5×0.67=1.005	2.064
0.32	1.5×0.68=1.020	2.095
0.31	1.5×0.69=1.035	2.126
0.30	1.5×0.70=1.050	2.156

計算したのが Table 15 である。

第3欄は直接還元率が単位量(1%)変化したときの炭素比の変化量を kg C/t pig で示したものである。

Table 15 を見て明らかごとく、直接還元率の変化による炭素比の影響は炉頂ガス比の高い方で大きい。たとえば直接還元率が1%だけ向上すると、炉頂ガス比1.0のところで炭素比が6.16 kg/t pig だけ減少するのに対して、炉頂ガス比1.8では炭素比が8.63 kg/tpig だけ減少することを示している。

次に直接還元率および炉頂ガス比が同時に変化した場合につき述べることにする。この場合は(15)式、すなわち

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial \gamma}\right)_{D.R_i} d\gamma + \left(\frac{\partial X}{\partial D.R.}\right)_{\gamma_i} dD.R$$

によつて計算される。

たとえば直接還元率30%、炉頂ガス比1.20で操業している高炉が、いま操業諸元の変更により直接還元率が1%増加し、炉頂ガス比が1.21となつた場合の炭素比の変化量を求めてみよう。

(15)式または Table 14, 15 より

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \gamma}\right)_{D.R_i=0.30} d\gamma \times \frac{12 \cdot 01 \times 955}{55 \cdot 85} = 2.156$$

(ただし dγ=0.01)

Table 15. Relation between rate of direct reduction and carbon ratio in the constant top gas ratio.

r _i	$\left(\frac{\partial X}{\partial D.R.}\right)_{\gamma_i}$ =-1.5(1+γ _i) kg atom C/kg atom Fe	$\left(\frac{\partial X}{\partial D.R.}\right)_{\gamma_i}$ $\times 12 \cdot 01 \times 955/55 \cdot 85$ $\times 1/100$ kg C/t pig
0.85	-1.5×1.85=-2.775	-5.699
0.90	-1.5×1.90=-2.850	-5.853
0.95	-1.5×1.95=-2.925	-6.007
1.00	-1.5×2.00=-3.000	-6.161
1.05	-1.5×2.05=-3.075	-6.315
1.10	-1.5×2.10=-3.150	-6.469
1.15	-1.5×2.15=-3.225	-6.623
1.20	-1.5×2.20=-3.300	-6.777
1.25	-1.5×2.25=-3.375	-6.931
1.30	-1.5×2.30=-3.450	-7.085
1.35	-1.5×2.35=-3.525	-7.239
1.40	-1.5×2.40=-3.600	-7.393
1.45	-1.5×2.45=-3.675	-7.547
1.50	-1.5×2.50=-3.750	-7.701
1.55	-1.5×2.55=-3.825	-7.855
1.60	-1.5×2.60=-3.900	-8.009
1.65	-1.5×2.65=-3.975	-8.163
1.70	-1.5×2.70=-4.050	-8.317
1.75	-1.5×2.75=-4.125	-8.471
1.80	-1.5×2.80=-4.200	-8.625
1.85	-1.5×2.85=-4.275	-8.779
1.90	-1.5×2.90=-4.350	-8.933
1.95	-1.5×2.95=-4.225	-9.087
2.00	-1.5×3.00=-4.500	-9.241

$$\left(\frac{\partial X}{\partial D.R.}\right)_{\gamma_i=1.20} dD.R. \times \frac{12 \cdot 01 \times 955}{55 \cdot 85} = -6.777$$

(ただし dD.R.=0.01)

$$\therefore \Delta X = 2.16 - 6.78 = -4.62$$

となり、4.62 kg/t pig の炭素節減ができることになる。結局直接還元率1%の向上効果が炉頂ガス比0.01の悪化よりも大きいことがわかる。

以上例示したごとく、他の操業点においても全く同様に計算できる。

7.3 等炭素比曲線

前節で記した事柄によつて、もし D.R も上昇させ同時に γ の値も低下させるような操業が可能であるとすれば炭素比低下は顕著であろう。しかしながら、実際操業の場合に D.R を現在の操業より増加させれば γ の値が上昇する場合もあり得る。そんな場合いずれをとつた方がよりコークス比が低下するかという問題は興味がある。この問題に対する解答は次の等炭素比曲線を考えることによつて容易に解決できる。

(15) 式に (16)', (17)' 式を代入すると、

$$dX = 1.5(1-D.R_i) d\gamma - 1.5(1+\gamma_i) dD.R \dots\dots\dots (18)$$

ここで、炭素比の変化量を0とおくと(dX=0),

Table 16. Relation between top gas ratio and rate of direct reduction on equal carbon ratio curve.

Carbon ratio kg C/t-pig	$X_i = (\text{Carbon ratio} - 45) \times \frac{55.85}{955} \times \frac{1}{12.01}$ kg atom C/kg atom Fe	$\gamma = f(\text{D.R.}) = \frac{X_i}{1.5(1-\text{D.R.})} - 1$	$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \text{D.R.}}\right)_{X_i} = \frac{X_i}{1.5} \times \frac{1}{(1-\text{D.R.})^2}$				
			D.R. _i = 0.30	D.R. _i = 0.35	D.R. _i = 0.40	D.R. _i = 0.45	D.R. _i = 0.50
450	1.9721	{1.3148/(1-D.R.)} - 1	2.693	3.112	3.652	4.346	5.259
460	2.0208	{1.3473/(1-D.R.)} - 1	2.759	3.189	3.743	3.454	5.389
470	2.0695	{1.3797/(1-D.R.)} - 1	2.826	3.266	3.833	4.561	5.519
480	2.1182	{1.4122/(1-D.R.)} - 1	2.892	3.343	3.923	4.668	5.649
490	2.1669	{1.4447/(1-D.R.)} - 1	2.959	3.419	4.013	4.776	5.779
500	2.2156	{1.4771/(1-D.R.)} - 1	3.025	3.496	4.103	4.883	5.908
510	2.2643	{1.5096/(1-D.R.)} - 1	3.092	3.573	4.193	4.990	6.038
520	2.3130	{1.5421/(1-D.R.)} - 1	3.158	3.650	4.284	5.098	6.168
530	2.3617	{1.5745/(1-D.R.)} - 1	3.225	3.727	4.374	5.205	6.298
540	2.4104	{1.6070/(1-D.R.)} - 1	3.291	3.804	4.464	5.312	6.428
550	2.4590	{1.6394/(1-D.R.)} - 1	3.358	3.880	4.554	5.420	6.558
560	2.5077	{1.6719/(1-D.R.)} - 1	3.424	3.957	4.644	5.527	6.688
570	2.5564	{1.7044/(1-D.R.)} - 1	3.491	4.034	4.734	5.634	6.818
580	2.6051	{1.7368/(1-D.R.)} - 1	3.557	4.111	4.824	5.742	6.947
590	2.6538	{1.7693/(1-D.R.)} - 1	3.624	4.188	4.915	5.849	7.077
600	2.7025	{1.8018/(1-D.R.)} - 1	3.690	4.265	5.005	5.956	7.207

$(1 - \text{D.R.}_i) d\gamma = (1 + \gamma_i) d\text{D.R.} \dots\dots\dots (19)$

$\therefore \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \text{D.R.}}\right)_{X_i} = \frac{1 + \gamma_i}{1 - \text{D.R.}_i} \dots\dots\dots (20)$

しかるに (14) 式より

$1 + \gamma_i = \frac{X_i}{n(1 - \text{D.R.}_i)} = \frac{X_i}{1.5(1 - \text{D.R.}_i)}$ なるゆえ、

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \text{D.R.}}\right)_{X_i} = \frac{X_i}{1.5} \times \frac{X_i}{(1 - \text{D.R.}_i)^2} \dots\dots\dots (21)$

(21)式は $X = X_i$ なる一定値のとき $d\gamma_i$ と $d\text{D.R.}_i$ との関係を示す式で、ある操業点から直接還元率を変化させたとき元の炭素比に保つために許容される $d\gamma$ の値を与えるもので、等炭素比曲線上のある点における接線の勾配といえる。

Table 16に現在の操業における炭素比の範囲内で計算した値を示した。

第2欄は第1欄の炭素比 kg C/t pig を kg atom C/kg atom Fe に換算したもので、(炭素比 - 45) は鉄鉄中 4.5% C を含むものと仮定したためである。

第3欄 $\gamma = \{X_i/1.5(1 - \text{D.R.})\} - 1$ はそれぞれの等炭素比曲線を表わすときの炉頂ガス比と直接還元率の関係式である。

また第4欄は (21) 式にしたがって計算された等炭素比を維持すべき炉頂ガス比の変化量を示す critical value である。たとえば直接還元率30%、炭素比 450 kg/t pig のとき、直接還元率が 1% 増加すれば炉頂ガス比を 0.02693 だけ悪化させても炭素比は変化しないことを示し、炉頂ガス比の悪化量がこの値以下であれば直接還元率 1% の増加によつて炭素比は 450 kg/t pig より低下することを意味する。逆に炉頂ガス比の悪化量がこの値

以下であれば、直接還元率 1% の増加は炭素比の増大を招来する。この等炭素比を維持すべき critical value は第4欄に示すように直接還元率の高いところほど、かつ炭素比の高いところほど大きくなる傾向を示している。

次の Fig. 12 は Fig. 8 の炭素比曲面において、炭素

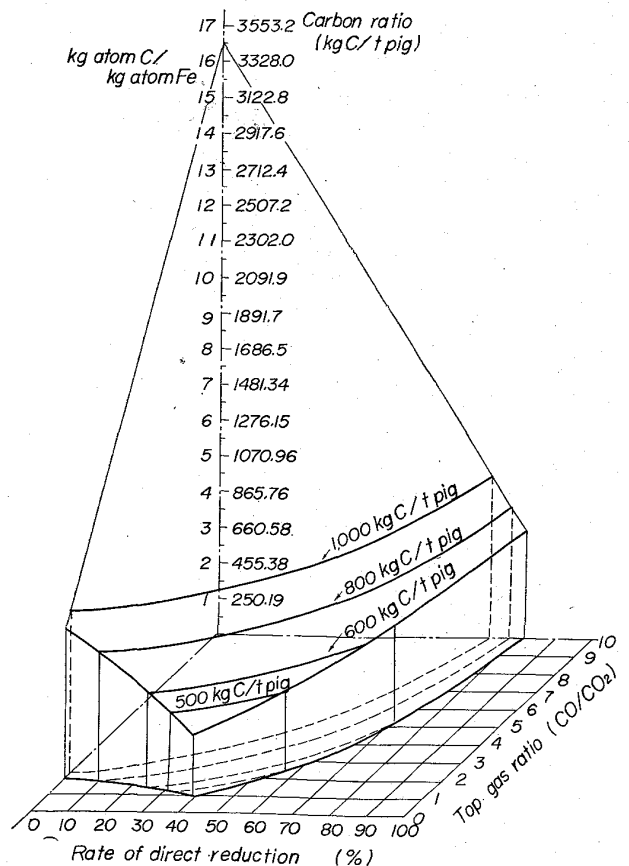


Fig. 12. Equal carbon ratio curve on carbon ratio curved surface.

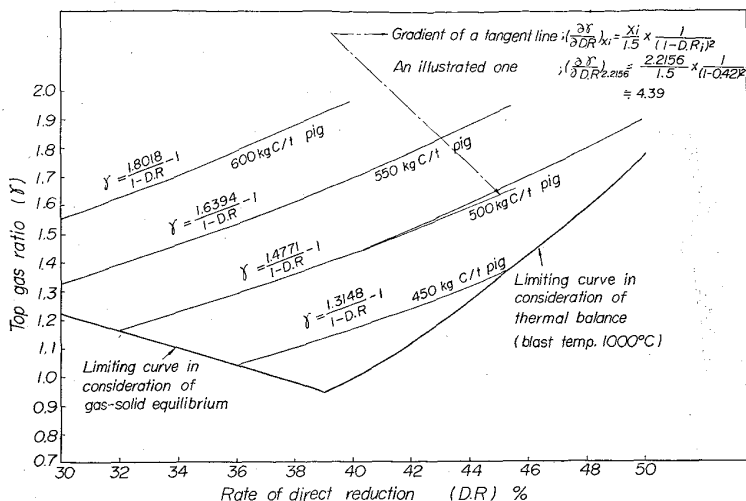


Fig. 13. Equal carbon ratio curve.

比が 500, 600, 800, 1,000 kg/t pig の等炭素比曲線を画いたものである。

この炭素比曲面上における等炭素比曲線を $x-y$ 平面、すなわち直接還元率-炉頂ガス比平面に投影したものが Fig. 13 であり、以上述べたことを明りように理解するものである。

7.4 鋳石の整粒および自溶性焼結鋳使用によるコークス比低下についての本理論による解釈

実際の溶鋳炉操業が Fig. 8 の炭素比曲面上のある一

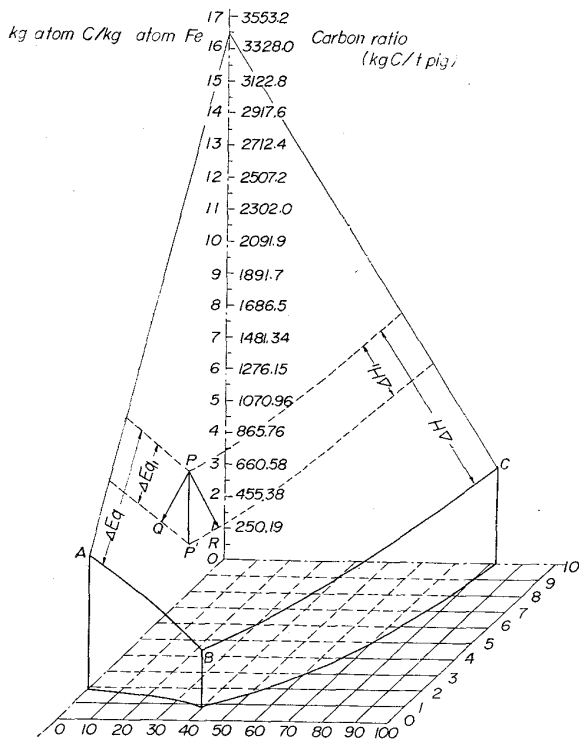


Fig. 14. Factor of reduction in carbon ratio.

点で安定して行なわれているものとし、この点を次の Fig. 14 において P 点としよう。すなわち P 点は間接還元が理想的に行なわれた場合の曲線 AB よりも ΔE_q だけの距りがある。これは溶鋳炉内で行なわれた間接還元が決して平衡状態を維持しつつ行なわれていないためである。すなわち平衡条件で必要とする CO 量よりも ΔE_q に相当するだけの CO 量を増さなければ P 点における間接還元を遂行できないことを示している。

また P 点は熱的所要量が理想的な条件、すなわち曲線 BC よりも ΔH だけの距りがある。これは鋳滓生成熱・溶融鋳滓の顕熱に相当するもののほかに、実際操業では熱損失もまぬがれないので、これらの合計が ΔH で示されるものであろう。

いま、鋳石が整粒され、鋳石の被還元性が前に比べて改良されたとする。そうすると P 点における間接還元率を遂行するためには所要 CO 量が前よりも少なくてすむことになり、平衡論的極限 AB の方に ΔE_{q1} だけ近づくことになる、もちろん整粒を強化すればするほどこの ΔE_{q1} は大きくなる。

整粒の結果、鋳石の被還元性が向上するために、一定の間接還元率を遂行するための所要 CO 量が減少するから、整粒前と同一の送風量を維持すると、当然単位時間に生産される銑鉄が多くなり、したがって銑鉄 t 当りの熱損失は小さい方に移行する。ゆえに熱的要求も必ず改良されることになる。

この熱的要求の改良された大きさを Fig. 14 において ΔH_1 とすれば結局同図において間接還元的因子の改良によるコークス比 \overrightarrow{PQ} の低下と熱的因子によるコークス比 \overrightarrow{PR} の低下の合力、すなわち $\overrightarrow{PP'}$ だけのコークス比が改良された P' 点において操業が可能となるであろう。

自溶性焼結鋳使用の際に、その被還元性が優秀なことは前述の整粒と同様な効果があり、さらに生鋳石使用の際に比べて石灰石の仮焼 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ に要する熱量がすでに溶鋳炉装入前に焼結過程で完了している。また生鋳石に見られる付着水・結晶水などもすでに逸散しているため、生鋳石使用に比べて、その熱的バランスに要求される熱量が少なくてもすむことになり、したがって Fig. 14 における ΔH_1 の値がかなり大きいと期待できるので、被還元性の向上による ΔE_{q1} の値との合力が焼結鋳使用時における炭素比曲面の改良点となる訳である。

8. 結 言

溶鋳炉業におけるコークス比に対して理論的解析を行なったものである。

溶鋳炉操業が行なわれるための必要条件として、

- (1) マスバランスの見地から考えた条件
- (2) 間接還元を平衡論の見地より考えた条件
- (3) 酸化鉄→溶銑にいたる熱バランスの見地より考えた条件が考えられる。

この内(1)の条件は必ず(2)の条件の中に含まれるから、溶鋳炉操業が行なわれるためには、これら(2)と(3)の条件が同時に満足されねばならない。

換言すれば、(1)の条件で考えられる炭素比は、炉頂ガス比 γ と直接還元率 D.R. および酸化鉄中の酸素の鉄に対する割合 n との三変数函数であることを理論的に証明したが、もしこの n が一定(たとえば Fe_2O_3 のみを使うとすれば $n=1.5$)とすれば炭素比は γ と D.R. のみの函数となり、 x 軸に D.R. y 軸に γ をとれば z 軸に炭素比は示すことができる。このようにして示したものを炭素比曲面と称する。(2)および(3)の条件はいずれもこの炭素比曲面における制限を付する条件であつて、この制限は溶鋳炉操業が改良された場合の到達しうる極限を示すものである。したがつて(2)および(3)の条件に対して次のごとき仮定より理論的解析を行なった。

(a) 鋳石は純 Fe_2O_3 のみと仮定する。したがつてなんらの夾雑物も有せず鋳滓の生成熱・溶融熱・顕熱など鋳滓に関する熱損失はないものとする。さらに Si, P, Mn の還元および熱量は考えない。

(b) 炉頂ガスは 200°C で炉外へ逃れ去るものとし、この顕熱以外溶鋳炉の熱損失はない。

(c) 溶鋳炉内で直接還元、間接還元が行なわれている場合、まず $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ の反応が間接還元で行なわれ、 $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x} \rightarrow \text{Fe}$ までが直接還元で行なわれるものとした。なお、各反応段階における温度は本文に仮定した通りである。

(d) 間接還元においては平衡状態を維持しつつガス還元されるものとした。

(e) 溶銑中の C は一律に 4.5% とし、かつこの C 吸収による熱量は無視した。

(f) 溶銑温度は $1,500^\circ\text{C}$ とした。

(g) 送風温度は $700 \sim 1,100^\circ\text{C}$ の値をとり、湿分はないものとし、その組成は $4\text{N}_2 : \text{O}_2$ 、すなわち空気中の O_2 は 21.2% とした。

このような条件、すなわち理想的に溶鋳炉操業が行なわれたときにおける炭素比曲面上で操業できる限界を明示した。

この限界を示す炭素比曲面の曲線の中でもつともコークス比の小さなところは、送風温度 $1,000^\circ\text{C}$ において、直接還元率が約 39% 、炉頂ガス比約 0.95 、炭素比にして約 410 kg/t pig であり、これが溶鋳炉操業の近づき得る限界である。(これを越えることは絶対に不可能)

したがつて、実際の溶鋳炉操業においては鋳石中の不純物、ガス還元の平衡条件からの距り、熱損失などにより、この制限より上の炭素比曲面上においては

(イ) 炉頂ガス比が一定な場合、直接還元率を増加させるような操業を行なった方がコークス比は低下する。

(ロ) 直接還元率が一定な場合、炉頂ガス比を低下させるような操業を行なった方がコークス比は低下する。

(ハ) したがつて、直接還元率を増加させ、かつ炉頂ガス比を低下させることができればさらにコークス比の低下は大きい。

(ニ) もし直接還元率を増加させた場合、炉頂ガス比が高くなるとすれば当然等炭素比曲線から考察して許容できる炉頂ガス比の悪化量があり、これについて定量的に明らかにした。

以上述べた事柄を一言で要約すれば、我々は従来の誤まつた概念たる間接還元無条件優位の概念を捨てて、溶鋳炉内にて直接還元が大きな役割を果していることに注目すべきであるということである。

文 献

- 1) GRÜNER: L. D. B. Gordon 英訳単行本, (1874)
- 2) J. W. RICHARDS: Metallurgical calculations
- 3) H. P. HWLAND: Calculations with reference to the use of carbon in modern american blast furnace, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1917)
- 4) T. B. AUSTIN: Efficiency of the last furnace process, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1938)
- 5) P. V. MARTIN: Blast Furnace & Steel Plant, 27 (1939), p. 669~673
- 6) MATHESIUS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1915)
- 7) 児玉, 重見: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p.1217~1219
- 8) H. H. MEYER: Mit ausdem K. W. I. für Eignfor
- 9) 中谷, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 319~322
- 10) R. SCHENCK and DINGMON: Zeit anorg u. allge Chem., 166 (1927), p. 113
- 11) 三本木: 鉄と鋼, 34 (1948) 1~3, p. 4~8
- 12) 中谷, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 316~319
- 13) 中谷, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p.1604~1606
- 14) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧