

小型たたら炉製鉄法における $C+O=CO$ 反応の 化学親和力による解析

田辺 潤*・岸 将*²・佐藤 茂夫*・永田 和宏*³

Analysis of $C+O=CO$ Reaction in Modified Tataru Steelmaking Furnace by Chemical Affinities

Jun TANABE, Susumu KISHI, Shigeo SATO and Kazuhiro NAGATA

Synopsis : Tataru was a Japanese traditional process for producing mainly pig iron, with so called "Zuku" and bloom, so called "Kera", from iron sand and charcoal using box type furnace with 1.2 m height and intermittent blowing air. The modified tataru furnace has been examined for investigating on the production mechanisms of "Kera". A bloom of "Kera" was produced in the bottom of furnace. Carbon in Kera was analyzed to be 0.43~2.41 mass%, and the oxygen content was 0.012~0.026 mass%. Iron sand was reduced above tuyere, followed by absorbing carbon on fired charcoals in front of the tuyere at about 1550K. The characteristics of tataru process are low temperature of about 1550K for absorbing carbon into steel. The reactions were carried out under nonequilibrium of $C+O=CO$ reaction.

Key words : steelmaking; iron sand; charcoal; bloom; tataru; chemical affinities.

1. 緒言

たたら製鉄で作られた鋳（ケラ）は、近代製鉄法で生産される鋼に比べて劣るどころか、加工性、鍛接性および耐侯性に優れているといわれている。また、砂鉄約 10t と木炭 10t から約 2.5t 程度の鋳および銚（ズク）を作ることができる。しかし、輸入鋼材に比べコスト的に不利となり、大正 12 年に商業生産を終えた。

明治期におけるたたら製鉄の研究は(1)が行っている。鋳の生成がオーステナイト固溶体と液相の共存領域で起きることを指摘している。この製鉄原理は明かに高炉による現代製鉄法と異なっている。

永田²⁾が行った研究では、“たたら炉”は小型で内部に土を塗ってなく、送風方法も掃除機を利用した連続送風であり、古来から行われてきた“たたら炉”とはいくつかの点で異なっている。しかし生成した鋳の成分および状態はよく似ており、木炭を用いて砂鉄を還元していること、および炉の高さが 1.2m 程度であることが重要であるとしている。小型たたら炉構造において、反応は羽口上部で還元が起り、羽口前では 1623K 程度の低い温度で吸炭が起る。一部液体となった粒鉄が酸素ポテンシャルの高いファイヤライト熔融スラグ（ノロ）上に落下し、その中で粒子同士が互いに合体し、成長して鋳になる。永田の研究による製錬反応機構²⁾は非平衡状態で、反応が進行して

おり、古来からのたたら炉でも同じ現象が生じているとしている。

本研究では、小型たたら炉を用いて、製鉄作業中における温度とたたら製鉄後にできた鋳の炭素量、酸素量について分析し、炉内の非平衡の大きさを調べるために $C+O=CO$ 反応の化学親和力による解析を行った。

2. 実験方法

2.1 炉の構造

Fig. 1 に炉の構造を示す。整地された地面に鉄板を敷き、その上にレンガ (230 mm×114 mm×15 mm) で土台を築く。その上にさらにレンガ (230 mm×114 mm×65 mm) で炉を築く。レンガは耐熱度が 1700K のマグネシアで熱伝導度の小さいものを使用した。用いたレンガは長さで幅が 2:1 になっている。炉内はレンガ 2×1.5 枚の広さで、高さはレンガ 10 枚分である。炉底から 4 校目の位置に羽口（横羽口）を 1 本または対向に 2 本設置した。羽口には内径 2.6 cm のスチール管を用いた。羽口の角度は炉底に送風が当たるように壁から約 50°とした。炉内には壁から約 4 cm 突き出させた。羽口には Fig. 1 に示すように塩化ビニール製の T 型管を用いて内観用の窓を設置した。窓には緑の色ガラスを用いた。炉の内壁は粘土で内張りせずそのままにした。これは炉内反応を単純にするためである。

平成 13 年 1 月 9 日受付 平成 13 年 4 月 10 日受理 (Received on Jan. 9, 2001; Accepted on Apr. 10, 2001)

* 日本工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Nippon Institute of Technology, 4-1 Gakuendai Miyashiro-cho Minamisaitama-gun Saitama-ken 345-0826)

* 2 日本工業大学大学院生 (Graduate Student, Nippon Institute of Technology)

* 3 東京工業大学大学院理工学研究科 (Faculty of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

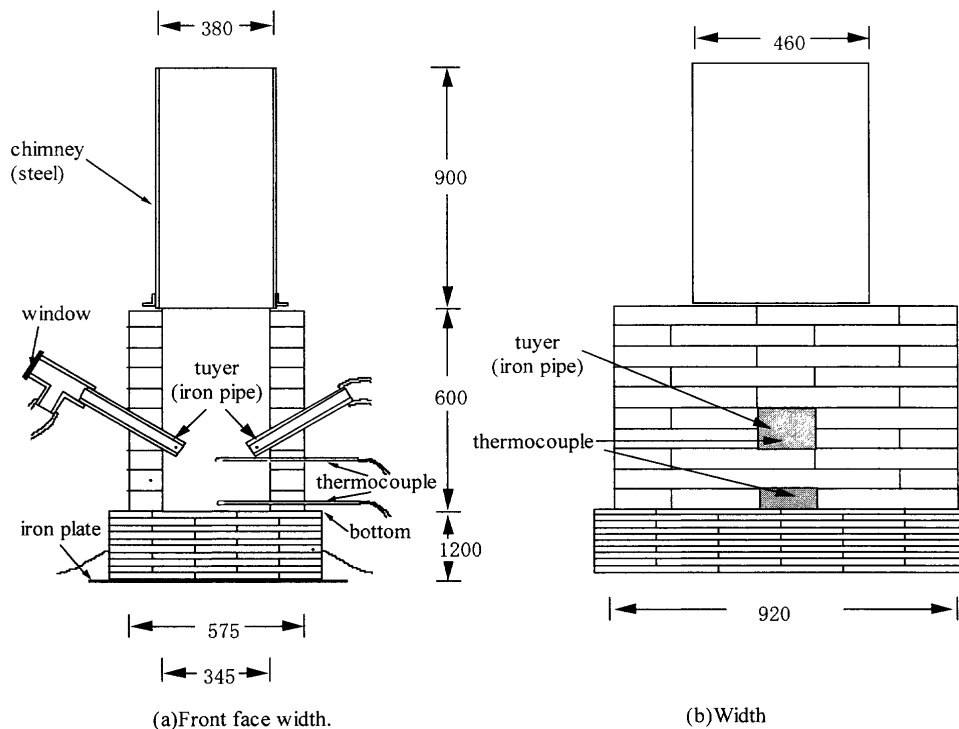


Fig. 1. Construction of small Tataru furnace.

Table 1. Chemical composition of iron sands (mass%).

Samples	T-Fe*	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Ca	S
Newzealand coast	55.80	11.10	4.193	3.697	2.951	2.058	0.02
Ni-kawahama coast	57.92	2.432	8.514	1.776	6.665	4.186	0.04

*FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO·TiO₂

炉底には木炭の粉と破片および粘土を混合したものをレンガ1枚分の厚さに敷き詰め、中央を少し窪ませた。手前正面にレンガを積み、その上に厚さ3mmの鉄板製のシャフト（レンガ2.5×1.5枚の広さの煙突で、高さ80cm程度）を乗せた。送風機は営業用吸い込み型掃除機の空気の吐き出し口を利用し、送風量はスライダックで電圧を調整して制御した。送風量は木炭の燃焼速度で調整し、木炭が10分間に約12cm降下するようにした。これは木炭約2kg/10分に相当する。

2.2 温度測定

温度の測定はFig. 1に示すように、羽口前の壁の部分と炉底の2カ所である。いずれもレンガの壁から約15cm中に入った位置に設置した。温度はR型熱電対で測定し、アルミナ管で保護した。

2.3 操業方法

砂鉄20kgと木炭を約40kg使用した。砂鉄はニュージーランド産浜砂鉄および茨城県日川浜海岸で採取した砂鉄を用いた。Table 1にそれらの分析値を示す。ニュージーランド産海砂鉄は磁力選鉱されている。茨城県日川浜海岸で採取した砂鉄は、その後水中で磁石を用いて分離した。木炭は岩手産松炭を用いた。ニュージーランド産はチタン成分

が多いためにニュージーランド産に砂鉄20kgに対して、約1% (200g) ケイ砂を加えて行った。

まず、直径3~4cm程度の大きさに切った木炭を炉に挿入して点火し、羽口から送風を開始した。木炭をシャフト上部まで一杯に入れ、羽口温度が1400K程度になるまで加熱したその後、砂鉄を1kgずつ2回10分おきに木炭と交互に挿入した。炉底にノロが生成し始めると炉底温度が下がり始めた。以後、約10分間隔で砂鉄を1.5kgと木炭を交互に挿入した。砂鉄を挿入し終わったら、その後は砂鉄と木炭の挿入を止め、そのまま燃焼を継続した。シャフト部下まで木炭が燃焼したらシャフトを外し、送風を少し弱めた。同時にイネ科の草を乗せた。木炭の燃焼にしたがって徐々に炉手前のレンガを外し、羽口が見える位置まで木炭が燃焼してきたところで送風を止めた。そのまま放置し、炉内から沸騰音が聞こえなくなったら鉚とノロの塊を取り出し、水中に投入して冷却した。冷却後、鉚塊に付着しているノロをハンマーで除去した。操業時間は火入れから取り出しまで約7時間であった。砂鉄の種類によっては生成するノロが多くなったので、途中で炉の底の部分に穴を開けノロ出しを行った。

また、小型たたら炉製鉄法における条件をTable 2に示

Table 2. The requirements of steelmaking for modified tatara operations.

Requirements	Number of operations				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
Iron sand name	Newzealand coast+silica sand				Ni-kawahama coast
Iron sand(kg)	24.5	20.0		9.0	
Number of iron sand charges	20			9	
Charcoal(kg)	1~2kg /charge				
The number of the tuyere	1		2		

Table 3. Chemical composition of Kera blooms.

Place	Chemical composition(mass%)							Place of analysis
	C	Mn	Si	P	S	O	Ti	
Plesent study 1st	0.83	0.16	0.024	0.016	0.0019	0.026	0.003	base
Plesent study 2nd	0.82	0.21	0.037	0.018	0.0072	0.024	0.005	base
Plesent study 3rd	2.41	0.35	0.047	0.024	0.0195	0.017	0.004	base
Plesent study 4th	1.69	0.31	0.043	0.029	0.0082	0.017	0.006	base
Plesent study 5th	0.43	0.46	0.056	0.038	0.0147	0.012	0.008	base
Yokota*	2.09		0.000	0.025	0.0110		0.003	Tama-Hagane
Yasukuni*	2.15		0.041	0.032	0.0075		0.003	Tama-Hagane

*Analysis of tama-hagane(Steel of best quality) produced in big Tatara furnaces, and iron sand used hii-river.

す。全5回の操業を行った。

2.4 生成した鋳の分析

分析方法はたたら製鉄後にできた鋳を1mm程度の厚さに切断し、炭素濃度 ([mass% C]) と硫黄濃度 ([mass% S]) は酸素気流中燃焼-赤外線吸収法³⁾、酸素量 ([mass% O]) は活性ガス搬送融解-赤外線吸収法³⁾ で分析を行った。また、たたら製鉄後にできた鋳中の T-Fe, Ti, Si, Al, Mg, Ca の分析は、HCl (1+1) により加熱融解し、得られた試料溶液中の T-Fe, Ti, Si, Al, Mg, Ca をプラズマ発光分析法 (ICP) により定量した。

3. 結果

3.1 生成した鋳

本研究で行った操業において、砂鉄は1回目から4回目まではニュージーランド産に1%ケイ砂を加えたものを用い、5回目は茨城県日川浜海岸で採取した後水中磁石分離したものを使用した。操業中の砂鉄投入量は、1回目は24.5kg, 2回目と3回目は20kg, 4回目と5回目は9kgである。これらの砂鉄と砂鉄投入量から得られた鋳の重量は、1回目は約6kg, 2回目は約5kg, 3回目は約8kg, 4回目約2kg, 5回目は約1kgであった。鋳は羽口部分から下、炉底中央部に生成し、ノロで覆われていた。鋳の側面や下部は木炭を噛み込んでいる部分もあった。また、鋳は下に凸のお椀型であった。上面には多くの粒鉄が溶着していた。ノロの出が悪い場合でも鋳は生成していた。その場合、鋳の下部に多くのノロが存在していた。一般にケラの中は非常に緻密であり、所々に一酸化炭素ガスの発生によると考えられる空孔が存在していた。ノロが炉内

に多く溜まり、鋳がノロの中に浮かぶような状態になる場合は、鋳のまとまりは悪く、鋳の生成量は少なくなった。

鋳の組成は一般に、羽口の近くやノロで覆われている部分は炭素濃度が低く、木炭を噛み込んでいる部分は炭素濃度が高くなっていて、しかし、内部は均質であった。Table 3には内部の鋳の組成を示した。表中の1回目, 2回目, 5回目の実験操業では炭素濃度が低くなっている。1回目と2回目では、ノロ出しが十分でなく、ノロの中に鋼の小粒が分散しており、そのまとまりは悪かった。5回目の実験操業では茨城県日川浜海岸の砂鉄を用いて行ったためにシリカの量が多いことと操業温度が低くなったために、ノロ出しが多くなり、まとまりが悪くなった。

3.2 炉内温度

製鉄作業中での羽口前の壁の部分において測定した温度変化は鋳の回収率に大きな影響を与えると考えられるためなるべく多く測ることが望ましい。本研究では、砂鉄投入後から、10分ごとに計測した。その結果を Fig. 2 に示す。この図より、1回目, 2回目は1600K以上の高温となった。3~5回目については、1400~1500Kの間の変化となった。特に5回目については、2000secを経過したあたりから1450Kを下回っている。

3.3 羽口からの炉内観察

羽口の窓から観察すると、還元したと考えられる多数の砂鉄が燃焼する木炭の上に個々に落下あるいは炭とともに沈降し、一瞬発光して丸い小粒になり、粒同士が互いに結合してより大きい粒になって、炉下部に転がり落ちていき、鋳を生成していた。一方、ノロは木炭の間を粘性の高い液体状態で下っていた。

4. 考察

4.1 ノロの役割

砂鉄から 鋳を作るためには溶融したノロの生成が必要かつ不可欠である。1回目と2回目は横羽口1ヵ所だけで初めから採業すると炉底温度が十分上がらないので溶融したノロがあまりできなかつた。この場合、生成した粒鉄は吹込まれた空気酸化されてしまう。3回目から5回目は横羽口対向に2本設置し、羽口の角度を約50°として、炉底温度が十分上がるようにした。しかし、5回目は風量が少なかったため、温度があまり上がらず、溶融したノロが多くなってしまった。

溶融したノロ中の酸素の透過速度は非常に小さいので、ノロは生成した 鋳を包んで吹込み空気による酸化を防止していることが予想される。したがって最初に炉底の温度を十分高くし、溶融したノロを生成させておくことが重要である。特に小型のたたら炉は熱の散逸が大きく炉底温度が低下しやすいので注意しなければならない。また、混気があると温度が上がらないことが多いので、炉は事前に乾燥しておく方がよい。湿気を防ぐ目的で本実験では地面にトタン板とブロックを敷き、その上に炉を作っている。

ノロの生成量が少なくない場合やノロの粘性が高い場合は、ノロ出しを行っても流出しないことがあるが、 鋳の生成には影響しない。砂鉄に酸化チタンを多く含む場合、ノロの出が悪くなるので、1回目と2回目は送風量を多くし木炭の燃焼速度を上げて炉内温度を上昇させた。したがって、この場合 鋳に含まれる炭素濃度は低くなった。

4.2 鋳の生成機構

炉上部のシャフト部で砂鉄は加熱され木炭とともに降下する。Fig. 2において、1回目と2回目は1600K以上の高温となった。3~5回目については、1400~1500Kの間の変化となった。1回目と2回目はできた 鋳の炭素濃度は低く、高温であったためにノロとの反応で脱炭が進行していると考えられる。また、5回目については、2000secを経過したあたりから1450Kを下回っている。

羽口前における反応温度は、Fig. 2における安定部分とし、Table 4に示す。また、Table 5にノロ中における 鋳生成部分の温度を示す。

Fig. 3にFe-C状態図と本研究の結果を示す。また、温度はTable 5に示したものをを使用した。永田⁴⁾は羽口上部450mmの部分の温度は約1423K、酸素分圧は $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-14}$ atmとなっており、十分還元反応が進行する条件にあるとしている。本研究の結果において、1回目から4回目までの 鋳の組成はオーステナイトと液相の固液共存領域にある。一部液体を生成した鉄は表面張力で球状になり転がり落ちて、溶融状態のノロの上に落ちる。そして、ノロの中を沈降し互いに付着しながら炉底で成長し 鋳となる。このとき、表面張力のために鉄と濡れ性の悪いノロは排除

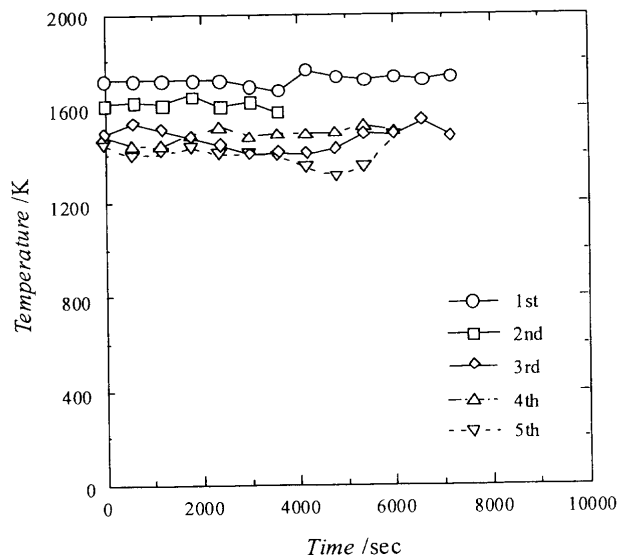


Fig. 2. Temperature changes of tuyer in the small Tataru furnace operation.

Table 4. Tuyer temperature and chemical affinity of reaction $C(s) = \bar{C}$ (mass%) in the tuyer part.

The operation frequency	Temp.(K)	P_{CO} (atm)	P_{CO_2} (atm)	a_c	ΔG^0_1 (kJ)	A_1 (kJ)
1st	1719	0.854	0.146	0.0214	-15.22	70.18
2nd	1668	0.867	0.133	0.0329	-15.78	63.13
3rd	1488	0.872	0.128	0.122	-18.03	44.04
4th	1505	0.874	0.126	0.110	-17.80	45.46
5th	1395	0.844	0.156	0.206	-19.38	37.72

Table 5. Kera generation temperature and chemical affinity of reaction $\bar{C} + O = CO$ in the Kera generation part.

The operation frequency	Temp.(K)	[mass% C]	[mass% O]	ΔG^0_2 (kJ)	K_2	A_2 (kJ)
1st	1589	0.83	0.026	-83.10	15.22	34.96
2nd	1538	0.82	0.024	-81.17	15.78	33.07
3rd	1358	2.41	0.017	-74.27	18.03	51.51
4th	1375	1.69	0.017	-74.92	17.80	42.41
5th	1265	0.43	0.012	-70.71	19.38	12.61

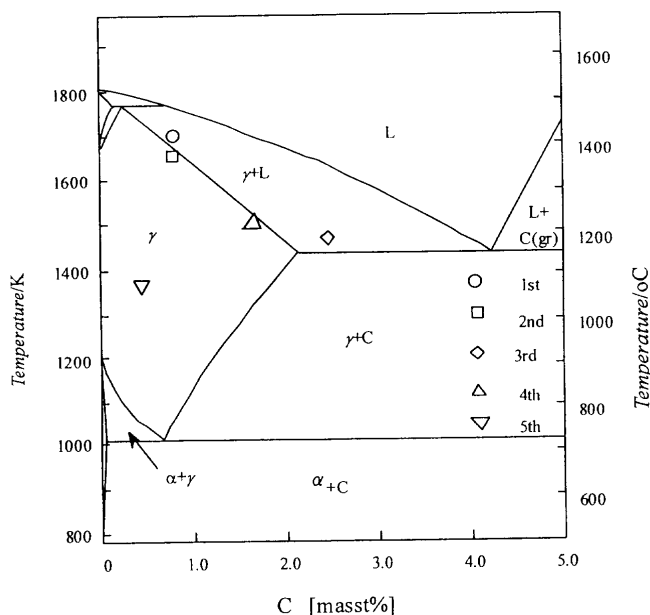


Fig. 3. The Fe-C phase diagram and temperature and carbon composition of the blooms of Kera.

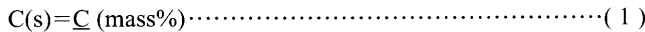
されるので緻密な鋳ができる。このようにノロは生成した粒鉄の再酸化を防止するとともに鋳の成長を助ける。5回目は低温のために、羽口上部で生成した炭素濃度の低い鉄粒は、羽口前で炭素濃度の比較的低い溶融銑鉄粒になり、炉下部で鋳塊に接触して固相を晶出させたが、鋳塊が未成長のために、オーステナイトと液相の固液共存領域にない。

また、本研究結果の鋳の組成は、日本美術刀剣保存会(日刀保)実施のたたら鋳と、昭和16年頃行われていた靖国たたら鋳の平均組成はTable 3に示すNo. 3とほぼ同じ成分組成を示した。

小型たたら炉製鉄法においては、良質な鋳とは、炭素濃度が1.5%程度で、かつノロ等を含まない緻密なものをいう。

4.3 小型たたら炉製鉄法におけるC+Q=CO反応の親和力

小型たたら炉においては、羽口上部では砂鉄が還元状態にある。羽口から吹込まれた空気は羽口前の部分において浸炭する条件にあるかどうか、反応



をその親和力の観点から考察する。(1)式の反応の親和力 A_1 は

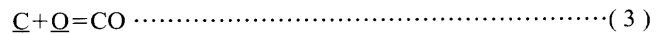
$$A_1 = A_1^0 - RT \ln [a_C(\text{in Fe}) / a_C^R(\text{in charcoal})] \dots\dots\dots (2)$$

で表される。ここで、 A_1^0 は標準親和力、 T_1 はたたら製鉄中の炉内の反応温度、 R は気体定数、 a は活量、また、標準親和力 $A_1^0 = -(\partial \Delta G_1^0 / \partial \xi)$ で表され、反応進行度 $\xi = 1$ の場合、 $A_1^0 = -\Delta G_1^0$ で与えられる。ここで、 ΔG_1^0 (J)は(1)式の標準自由エネルギーである。

酸素分圧の値⁴⁾を用い、 $CO_2(g) + 1/2 O_2(g) = 2CO(g)$ の標準自由エネルギーより、全圧が1 atmの場合における CO_2 の分圧(P_{CO_2})と CO の分圧(P_{CO})を求めた。さらに $\underline{C}(\text{mass}\%) + CO_2(g) = 2CO(g)$ より、 a_C を求めた。その結果をTable 4に示す。表中の $CO:CO_2$ は約9:1であり、この条件は永田⁵⁾が鉄と酸化鉄の状態を示しているように1473Kで鉄が還元するには CO ガスが75%以上あることが必要であるという報告より、砂鉄が還元する状態にあることがわかる。この表において、ガスと平衡する平均炭素の活量 a_C は0.0214~0.206である。永田⁴⁾はガスと平衡する鋼中の平衡する炭素の活量は0.01程度であり、銑鉄ができる状態ではなく、したがって、たたら炉の羽口前では固体炭素との接触によってのみ浸炭が進行し、羽口前で炭素を吸収し銑鉄になると報告している。今、固体炭素(木炭)と接触している場合、 $a_C^R = 1$ なので、Table 4に(1)式の標準自由エネルギー変化、および(2)式で求めた(1)式の反応の親和力を示す。いずれの場合も親和力 $A > 0$ となり、浸

炭が進行する条件にあることがわかる。

ノロ中では、鋳生成の部分で脱炭する条件にあるかどうか脱炭反応



をその親和力の観点から考察する。反応の親和力 A_2 は

$$A_2 = A_2^0 - RT \ln K_2 \dots\dots\dots (4)$$

で表される。ここで、 A_2^0 は標準親和力、 T_2 は鋳生成の部分の炉内温度、 K_2 は(3)式の平衡定数であり、次式で表される。

$$K_2 = P_{CO} / a_C \times a_Q = P_{CO} / f_C [\text{mass}\% C] \times f_O [\text{mass}\% C] \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 a は活量、 f は活量係数を表す。また、活量係数の値は学振推奨値⁶⁾から求められる。ここで、 ΔG_2^0 (J)は(3)式の標準自由エネルギーである。

全圧が1 atmなので、ノロ中の気泡のとして CO 分圧(P_{CO})は1 atmである。 P_{CO} と炭素量と酸素量の分析結果を用いて、(5)式で示す平衡定数を算出した。Table 5に CO の分圧、(1)式の平衡定数、(1)式の標準自由エネルギー変化、(1)式の反応の親和力を示す。いずれの場合も親和力 $A > 0$ となり、脱炭が進行する条件にあることがわかる。

5. 結言

小型たたら炉製鉄法で一部液体を生成した鉄は表面張力で球状になり転がり落ちて、溶融状態のノロに落ちる。そして、ノロの中を沈降し互いに付着しながら炉底で成長し鋳となる。このとき、表面張力のために鉄と滴れ性の悪いノロは排除されるので緻密な鋳ができる。このようにノロは生成した粒鉄の再酸化を防止するとともに鋳の成長を助ける。したがって、オーステナイトと液相の固液共存領域で反応が起きていると考えられる。また、羽口部分での反応 $C(s) = \underline{C}(\text{mass}\%)$ の親和力 A は0より大きくなり、浸炭が進行する条件にあり、鋳生成の部分で脱炭反応 $\underline{C} + \underline{Q} = CO$ の親和力 A は0より大きくなり、脱炭が進行する条件にあることがわかった。本研究は製鉄作業を5回行い、玉鋼の平均回収率は18.8%程度であった。

文 献

- 1) 俵 国一：古来の砂鉄精錬法、丸善、東京、(1993)。
- 2) K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 715.
- 3) R.Inoue and H.Suito: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 1164.
- 4) K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 633.
- 5) K.Nagata: *Inorganic Mater.*, **4** (1997) Nov., 575.
- 6) *Steelmaking Data Sourcebook*, Revised Ed., ed. by The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988).