

論 文

高炉における炭素および熱量の消費について*

(高炉の炭素および熱量的検討—I)

八塚健夫**・沢村 惇**・太田 奨***・福田隆博**

On the Carbon and Heat Consumption in Blast Furnace.

(Studies on carbon and heat consumption in blast furnace—I)

Takeo Yatsuzuka, Jun Sawamura, Susumu Ota and Takahiro Fukuda

Synopsis:

The consumption of carbon and the heat in an operating blast furnace constitutes a basic factor for a theoretical evaluation of the pig-iron manufacturing operation, together with the material consumption.

This report gives the result of studying how the carbon consumption is performed in each part of a blast furnace, how the calory thus generated is distributed and to what extent the calory consumption of charged materials will amount, referring also to the application of those results to the blast furnace operation based on the studies from both theoretical and practical aspects.

I. 緒 言

最近の製鉄作業における品質管理の強化は作業設備、および計測設備の強化と相まって作業成績の理論的評価を可能ならしめる段階にきたように思われる。これらの理論的評価を逆に製鉄作業に応用することにより熔鋳炉操業が大きく進歩し、これまでの永い間の経験による操業から完全に脱することも可能であろうと考えられる。

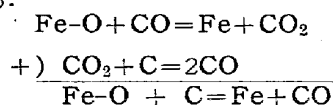
熔鋳炉における炭素および熱量の消費は物質消費とともに製鉄作業の重要な点を占めることは強調するまでもないが、釜石製鉄所においては製鉄作業の熱量的管理の資料として月毎の炭素精算、熱量精算をおこない、さらに装入物の所要熱量を計算し、これらを実際操業にまで利用しうる段階にまできている。しかるにこれらの諸計算は相当に繁雑であるため簡単な方式を決定して計算を簡易化しない限り実際操業への応用は困難であろう。

本報告は第1報で釜石製鉄所で採用し相当の効果を収めている炭素精算、熱量精算、装入物所要熱量の計算方式とその基礎について説明し、第2報ではこれら諸結果の高炉操業への応用を論じたものである。

II. 高炉における炭素の消費について

(1) 高炉における炭素の消費について

熱量的な検討をおこなう上にまず問題になるのは炭素精算であるが、その理論については JOSEPH¹⁾により詳論されているが理論的には簡単であり、高炉で消費される炭素の中で高炉灰に行くもの、羽口先で衝風中の酸素および湿分で燃える炭素、銑鉄中に熔解する C, Si, Mn, P, の還元に要する炭素をそれぞれ化学量論的に計算し高炉に装入された炭素とこれらの炭素との差をソリューション・ロスとして計上するものである。ここで注意しなければならないのはソリューション・ロスであるが、ソリューション・ロスの中には鉄酸化物の直接還元用炭素とブリマチャー・コンバッションの2つが含まれていることが考えられる。後者を前者から定量的に分離できないので、炭素精算ではソリューション・ロスをもつて直接還元用炭素と解釈し鉄酸化物の還元はCOの間接還元によるものであり、いわゆる直接還元は(間接還元+ソリューション・ロス)として考える。この考えが物量的、熱量的に等値であることは次式から Hess の法則により保証される。



* 昭和 34 年 4 月本会講演会にて講演

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所 製鉄課

*** 〃 焼結課

Table 1. Calculation method of carbon balance.

No.	Item	Calculation method
1	Coke rate (kg /t-pig)	Coke rate $\times 1,000$
2	Carbon rate (")	(1) $\times$ Fixed carbon in coke $\times 1/100$
3	Carbon into flue dust (")	C% in flue dust $\times$ flue dust (kg /t-pig)
4	Carbon into blast furnace (")	(2) - (3)
5	Blast volume (Nm ³ /t-pig)	
6	Combustion C by O ₂ at the tuyere (kg /t-pig)	0.225 $\times$ (5)
7	H ₂ O in blast (g H ₂ O/Nm ³)	
8	Combustion C by H ₂ O (kg /t-pig)	(5) $\times$ (7) $\times 0.007$
9	Total combustion C at the tuyere (")	(6) + (8)
10	C into pig iron (")	C% in pig iron $\times 10$
11	C for reduction of P ₂ O ₅ (")	P% in pig iron $\times 9.687$
12	" SiO ₂ (")	Si% in pig iron $\times 8.544$
23	" MnO (")	Mn% in pig iron $\times 2.185$
14	C for reduction of P ₂ O ₅ , SiO ₂ , MnO (")	(11) + (12) + (13)
15	Combustion C in blast furnace (")	(4) - (10)
16	Combustion C upper the tuyere (")	(15) - (9)
17	C as solution loss (")	(16) - (14)
18	O ₂ in CO ₂ of top gas (Nm ³ /t-pig)	Furnace-top gas volume (Nm ³ /t-pig) $\times$ CO ₂ % in furnace top gas $\times 1/100$
19	O ₂ in CO ₂ from lime stone (")	CO ₂ % in lime stone $\times 22.4/44 \times$ lime ratio (kg /t-pig)
20	O ₂ corried away by indirect reduction (")	{(18 - (19))}/2
21	" direct reduction (")	(16) $\times 0.9333$
22	Indirect reduction (%)	{(20)/(20) + (21)} $\times 100$
23	Direct reduction (%)	{(21)/(20) + (21)} $\times 100$

以上の炭素精算の方法を計算をおこなう上でできるだけ簡易化したものを Table 1 に示す。

なお、高炉における炭素の分配状況を知るための参考資料として昭和 34 年 1 月から 6 月までの 6 カ月間の製鋼用鉄、鋳物用鉄の炭素の流れ図を Fig. 1 に示した。

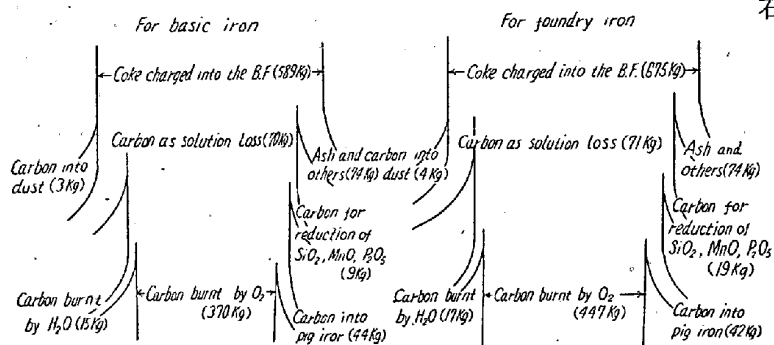


Fig. 1. Results of carbon balance.

(2) 高炉ガス発生量とガス成分について

衝風中の湿分が変化したり、ソリューション・ロスが変化した時のガス量、ガス組成の変化を簡単に計算するのは相当面倒である。

ここではこのような場合の計算式を上記に説明した炭素・精算から求めてみた。

高炉内各部で発生する炭素の内訳をつぎのような記号で表わし、炉内各部で発生するガス量と成分について考えて見るとつぎのようになる。

羽口先で衝風中の O₂ で燃える C a (kg /t-pig)

羽口先で衝風中の H₂O で燃える C b (")

鉄鉄中に溶解する C c (")

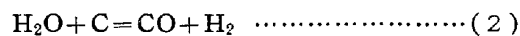
Si, Mn, P の還元に要する C d (")

ソリューション・ロスによる C e (")

還元されるべき酸化鉄中の酸素量 k (")

石灰石からくる CO₂ ガス量 g (Nm³/t-pig)

(イ) ボッシュ・ガス: 羽口から衝風が吹き込まれ、その中の酸素および湿分により炭素が燃焼され、その時に発生するガスをボッシュ・ガスと名付ける。



(1) 式で発生する CO ガスは

$$22.4m^3 \times a \times 1/12 = 1.87am^3$$

$$N_2 \text{ ガス } 1.87a \times 3.76/2 = 3.52am^3$$

(2) 式で発生する CO ガス $22.4 \times b/12 = 1.87bm^3$

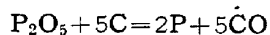
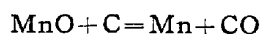
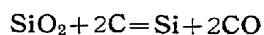
$$H_2 \text{ ガス } 22.4 \times b/12 = 1.87bm^3$$

したがってボッシュ・ガスの総発生量 G₁ は

$$G_1 = 1.87a + 3.52a + 1.87b + 1.87b$$

$$= 5.39a + 3.74b$$

(ロ) 上部ボッシュ・ガス: このようにして発生したボッシュ・ガスは炉内を上昇するが、ボッシュ上部では Si, Mn, P の直接還元によつて発生した CO ガスが加わる。この結果生じたガスを上部ボッシュガスと名付ける。



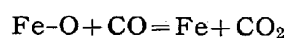
この結果、発生する CO ガスは

$$22.4 \times d / 12 = 1.87 \text{ dm}^3$$

したがって上部ボッシュ・ガスの発生量は

$$G_2 = 5.39a + 3.74b + 1.87d$$

(イ) 中間ガス(シャフト・ガス): 上部ボッシュ・ガスは酸化鉄を還元するが、この反応と平行してソリューション・ロス反応が進行する筈である。計算の都合上、まず酸化鉄の間接還元を考えて見よう。その結果生じたガスを中間ガス(またはシャフト・ガス)とする。



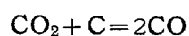
この反応に消費される CO ガス量は

$$22.4 \times k / 16 = 1.40 \text{ km}^3$$

この結果同容量の CO₂ ガスを発生する。したがって中間ガス量はつぎのごとくなる。

$$G_3 = G_2 = 5.39a + 3.74b + 1.87d$$

(ロ) 炉頂ガス: つぎに中間ガス中の CO₂ はソリューション・ロス反応により逆に CO に変化すると同時に石灰石の分解による CO₂ が加わる。



このソリューション・ロス反応により減少する CO₂ は $22.4e/12 = 1.87 \text{ em}^3$ また発生する CO ガスは $2 \times 22.4e/12 = 3.74 \text{ em}^3$ である。したがって炉頂ガス量は

$$G_4 = 5.39a + 3.74b + 1.87d + 1.87e + g$$

Table 2. Formula for calculating the volume and chemical compositions of blast-furnace gases from C balance.

	Bosh gas	Upper bosh gas	Shaft gas	Furnace-top gas
Gas volume	$G_1 = 5.39a + 3.74b$	$G_2 = 5.39a + 3.74b + 1.87d$	$G_3 = 5.39a + 3.74b + 1.87d$	$G_4 = 5.39a + 3.74b + 1.87d + 1.87e + g$
N ₂ %	$\frac{3.52a}{G_1} \times 100$	$\frac{3.52a}{G_2} \times 100$	$\frac{3.52a}{G_3} \times 100$	$\frac{3.52a}{G_4} \times 100$
CO%	$\frac{1.87(a+b)}{G_1} \times 100$	$\frac{1.87(a+b+d)}{G_2} \times 100$	$\frac{1.87(a+b+d) - 1.40k}{G_3} \times 100$	$\frac{1.87(a+b+d) - 1.40k + 3.74e}{G_4} \times 100$
CO ₂ %	0	0	$\frac{1.40k}{G_3} \times 100$	$\frac{1.40k - 1.87e + g}{G_4} \times 100$
H ₂ %	$\frac{1.87b}{G_1} \times 100$	$\frac{1.87b}{G_2} \times 100$	$\frac{1.87b}{G_3} \times 100$	$\frac{1.87b}{G_4} \times 100$

* ここで羽口先で発生した H₂ はそのまま還元にあずからずに炉頂ガスとして放出されるとしたが実際には幾分還元をおこし H₂O となり、またコークスなどから放散された H₂ も加つて実際の炉頂ガス中の H₂% はこの計算で求めた H₂% と異つている。釜石製鉄所で昭和33年12月から34年6月までの実績について検討した結果では羽口先で発生した H₂ の約 35% が還元にあずかつている。

Table 2 に炉内各部でのガス成分とガス量についてまとめた*。

(3) 間接還元をあらわすインディケーターについて
間接還元をあらわすインディケーターとしては、ソリューション・ロスを計算すればもつとも正確に求められるが、この計算は相当に面倒でもあるので通常はガス成分から推定する方法が採られている。このガス成分としては CO/CO₂, (CO+CO₂)%, N₂% が代表的なものである。ソリューション・ロスのインディケーターとしてのこれらの特性値がいかなる性格のものであるかは Table 2 のガス組成表の結果から簡単にわかるので、その点について若干の検討をおこなつて見よう。

(イ) CO/CO₂ をインディケーターとする場合:

Table 2 のガス成分の表から

$$\text{CO/CO}_2 = \{1.87(a+b+d) - 1.40k + 3.74e\} / \{1.40k - 1.87e + g\}$$

ここで b, d, g は特別な場合を除いてほぼ一定であるが、羽口前で消費される炭素 a はコークス比によつて大きく変動する。したがって CO/CO₂ のみから e を推定することは誤りで、コークス比を考えに入れねばならない。ここで k であるが、これは装入物により若干変動するものであるため CO/CO₂ とコークス比による間接還元の推定は k を含まない (CO+CO₂) % からの推定に比して精度が悪くなる。

上式の b, d, g, k に実績の値を代入して CO/CO₂,

ソリューション・ロス、コークス比との関係を Fig. 2 に示した。この図から上述の CO/CO_2 でガス還元を云々するには、コークス比による補正をおこなわねばならないことがわかる。また CO/CO_2 がガスの還元力をあらわすとすれば、コークス比の高いほど、 CO/CO_2 が高くなり還元力が大きいから、ソリューション・ロスは低くなるものと考えられる。したがって鉍石量を増した場合にはコークス比が低下し、ソリューション・ロスが大きくなるものと考えられ、実績からもこの傾向が見られる。しかし原料処理の充実や焼結鉍の使用によつてガス還元が増大するときは、当然コークス比が低下し、ソリューション・ロスも低下するからコークス比とソリューション・ロスを 1 対 1 の対応で考えて行くわけにはいかない。

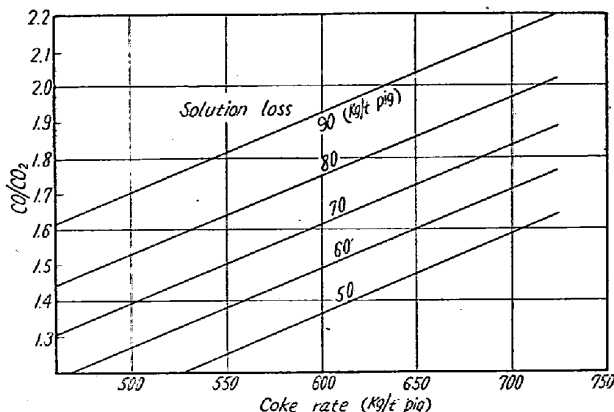


Fig. 2. Estimation of solution loss from CO/CO_2 and coke rate.

(ロ) $(\text{CO} + \text{CO}_2)\%$ をインディケーターとする場合:
同様に Table 2 のガス成分表から

$$(\text{CO} + \text{CO}_2)\% = \left[\frac{1.87a + 1.87b + 1.87d + 1.87e + g}{5.39a + 3.74b + 1.87d + 1.87e + g} \right] \times 100$$

この場合は CO/CO_2 に比して k を含まないだけ精度よく求められることになる。Fig. 3 に $(\text{CO} + \text{CO}_2)\%$ とコークス比から間接還元率およびソリューション・ロスを推定するグラフを示した。

現在釜石製鉄所では、ガス組成によるガス還元状況の監視として Fig. 3 からソリューション・ロスを毎日求め管理図として記入しているがこれから得られた情報からアクションをとるまではおこなっていないが、ガス還元の特性について種々の情報を提供している。

(ハ) $\text{N}_2\%$ によるソリューション・ロスの推定: $\text{N}_2\%$ による推定については JOSEPH¹⁾ が強調しているが本質的には $(\text{CO} + \text{CO}_2)\%$ による推定とほぼ同じである。Fig. 3 から明らかなように $(\text{CO} + \text{CO}_2)\%$ のわずかな変動がソリューション・ロスを大きく変えていることを見れば $\text{H}_2\%$ の変動がある場合は $\text{N}_2\%$ からソリューション・

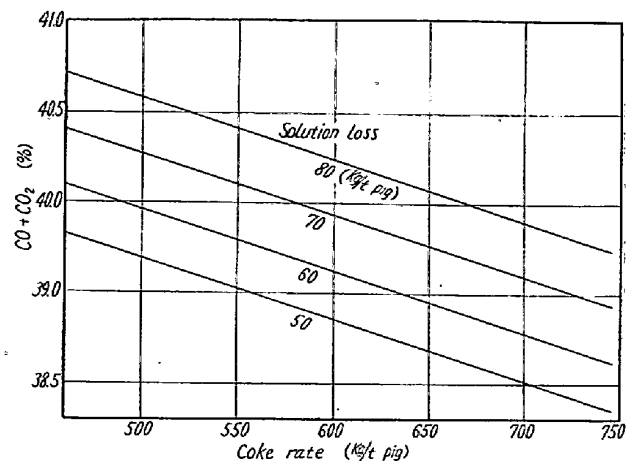


Fig. 3. Estimation of solution loss from $\text{CO} + \text{CO}_2\%$ and coke rate.

ロスとは推定できないことになる。実績からは $\text{N}_2\%$ 、コークス比、ソリューション・ロス間の相関が認められなかった。

III. 高炉における熱量の消費について

従来から熱量精算の方法としては、コークスの全発熱量を基準とした第 1 法²⁾ および炭素の炉内燃焼熱を基準とした第 2 法²⁾ の 2 つの方法がおこなわれてきたが、ここに炭素精算に基づいた熱量精算の方法 (第 3 法) を前二者と熱的な機構の上から比較検討し、さらに第 3 法の計算方式を示した。

(1) 各種熱精算方式の比較について

高炉内各部で消費する炭素の内訳を前に示した記号であらわす。

さらに、羽口先で衝風中の O_2 で燃える C (a) のうち還元で使用されて CO_2 まで酸化されるものを a_1 、そのまま炉頂ガス中に入るものを a_2 、とすると ($a = a_1 + a_2$)

CO まで酸化される炭素 $a_2 + b + d + e \dots\dots\dots 1)$

CO_2 まで酸化される炭素 $a_1 \dots\dots\dots 2)$

(イ) Fe-O の生成熱および直接還元熱と間接還元熱の関係: Fe の酸化物を Fe-O で表示する。反応熱の単位は kg C を基準にするため $1/12 \text{ mol}$ 当りの反応熱とした。

Fe-O の生成熱 $\dots\dots\dots q_1$

Fe-O の直接還元熱 $\dots\dots\dots q_2$

Fe-O の間接還元熱 $\dots\dots\dots q_3$ とする。

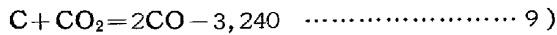
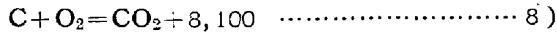
$\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 = \text{Fe-O} + q_1 \dots\dots\dots 3)$

$\text{Fe-O} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - q_2 \dots\dots\dots 4)$

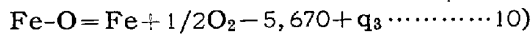
$\text{Fe-O} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 + q_3 \dots\dots\dots 5)$

$\text{C} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2,430 \dots\dots\dots 6)$

$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 5,670 \dots\dots\dots 7)$



(7) に (5) を代入すると



(10) と (3) 式より

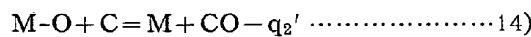
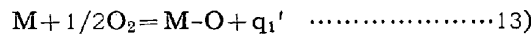
$$q_1 = 5,670 - q_3 \quad \dots\dots\dots 11)$$

(4), (5), (9) 式より

$$q_2 = 3,240 - q_3 \quad \dots\dots\dots 12)$$

となる。

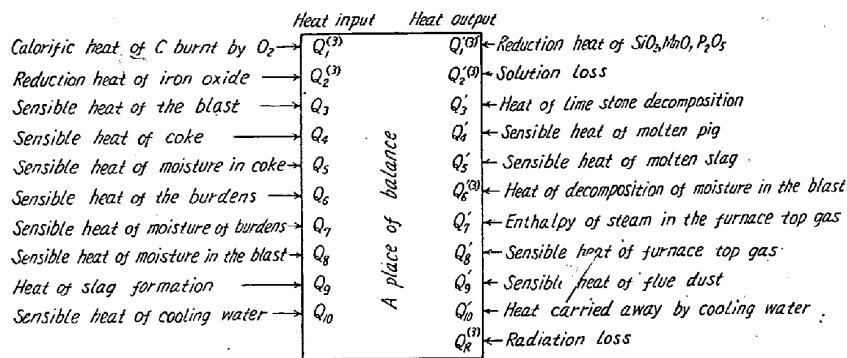
(ロ) 非鉄酸化物の生成熱と直接還元熱の関係: 酸化物を M-O で示す。(例えば SiO_2, MnO, P_2O_5)



(13), (14), (6) より

$$q_1' = 2,430 + q_2' \quad \dots\dots\dots 15)$$

(イ) 第3法の熱精算の機構: 前述の炉内における炭素の消費からつぎの Fig. 4 に示す熱精算の方式が考えられる。



(Numerals within parenthesis show the number of heat balance methods)

Fig. 4. Mechanism of heat balance based on the 3rd method. $O_2 - q_1'$ により消費されるものであるから

上図において方式によつて変らぬ入熱側の熱量の和を

Q_0 , 出熱側のそれを Q_0' とすれば

$$Q_0 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10} \quad \dots\dots\dots 16)$$

$$Q_0' = Q_3' + Q_4' + Q_5' + Q_7' + Q_8' + Q_9' + Q_{10}' \quad \dots\dots\dots 17)$$

$$\Delta Q_0 = Q_0 - Q_0' \quad \text{とする。} \quad \dots\dots\dots 18)$$

第3法における総発熱量を $Q_T^{(3)}$ とすれば

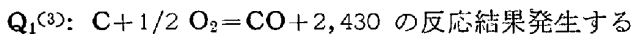
$$Q_T^{(3)} = Q_1^{(3)} + Q_2^{(3)} + Q_0$$

また放散熱量 $Q_R^{(3)}$ は

$$Q_R^{(3)} = Q_1^{(3)} + Q_2^{(3)} - Q_1'^{(3)} - Q_2'^{(3)} - Q_6'^{(3)} + \Delta Q_0$$

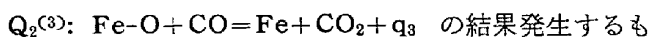
となる。

しかるに



ものであるから

$$Q_1^{(3)} = (a_1 + a_2) \times 2430 = a \times 2,430 \text{ kcal/t-pig となる。}$$



のであるから

$$Q_2^{(3)} = (a_1 + e) \cdot q_3 \text{ となる。}$$

$Q_1'^{(3)}: M-O + C = M + CO - q_2'$ の結果消費される熱量であるから

$$Q_1'^{(3)} = d \times q_2' \text{ となる。}$$

$Q_2'^{(3)}: C + CO_2 = 2CO - 3,240$ の結果消費されるものであるから

$$Q_2'^{(3)} = e \times 3,240$$

$Q_6'^{(3)}: H_2O + C = H_2 + CO - 2,390$ の結果消費されるものであるから

$$Q_6'^{(3)} = b \times 2,390 \text{ となる。}$$

これらを上式に代入すれば

$$Q_T^{(3)} = a \times 2,430 + (a_1 + e) q_3 + Q_0 \quad \dots\dots\dots 19)$$

$$Q_R^{(3)} = a \times 2,430 + (a_1 + e) q_3 - d \times q_2' - e \times 3,240 - b \times 2,390 + \Delta Q_0 \quad \dots\dots\dots 20)$$

となる。

(ロ) 第1法の熱精算の機構について: 第1法の機構をつぎの Fig. 5 に示す。

ここで

$Q_1^{(1)}$: 全炭素の酸化熱

($C + O_2 = CO_2 + 8,100$) であるから

$$Q_1^{(1)} = (a + b + c + d + e + 1) \times 8,100$$

ただし 1 はダスト中に入る C (kg/t-pig) である。

$Q_1'^{(1)}: Fe-O = Fe + 1/2O_2 - q_1$ の結果消費されるものであるから

$$Q_1'^{(1)} = (a_1 + e) \times (5,670 - q_3) \text{ となる。}$$

$Q_2'^{(1)}$: 非鉄金属の還元 $M-O = M + 1/2$

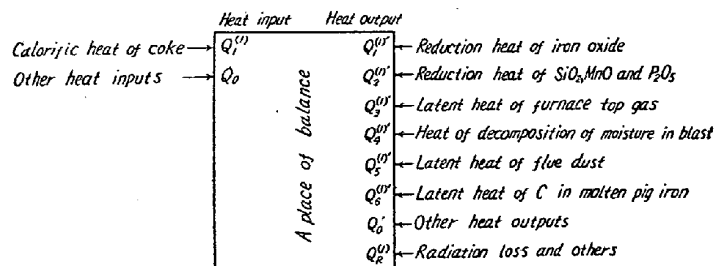


Fig. 5. Mechanism of heat balance based on the 1st method.

$$Q_2'^{(1)} = d \times (2,430 + q_2')$$

$Q_3'^{(1)}$: 炉頂ガスの潜熱, CO の有する cal = $(a_2 + b + d + e) \times 5,670$

したがつて $Q_3'^{(1)} = (a_2 + b + d + e) \times 5,670$ である。

$Q_4'^{(1)}$: 送風中湿分の分解熱

$H_2O = H_2 + 1/2 O_2 - 4,820$ の結果, 消費されるもので

あるから $Q_4^{(1)} = b \times 4,820$

$Q_5^{(1)}$: ダスト潜熱 $Q_5^{(1)} = 1 \times 8,100$

$Q_6^{(1)}$: 銑中に熔解する C の潜熱

$$Q_6^{(1)} = C \times 8,100$$

したがって

$$Q_T^{(1)} = (a + b + c + d + e + 1) \times 8,100 + Q_0 \quad \dots(21)$$

$$Q_R^{(1)} = a \times 2,430 + (a_1 + e)q_3 - d \times q_2' - e \times 3,240 - b \times 2,390 + 4Q_0 \quad \dots(22)$$

(※) 第 2 法の熱精算の機構について: 第 2 法の熱量バランスは Fig. 6 のようになる。

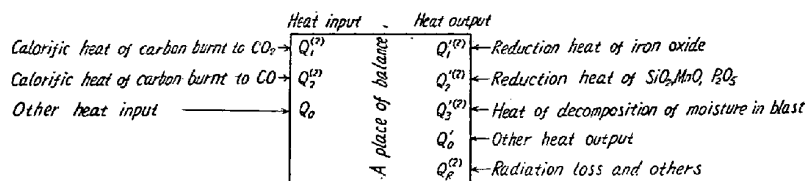


Fig. 6. Mechanism of heat balance based on the 2nd method.

$Q_1^{(2)}$: $C + O_2 = CO_2 + 8,100$ の結果発生する熱量であるから

$$Q_1^{(2)} = a_1 \times 8,100 \text{ となる。}$$

$Q_2^{(2)}$: $C + 1/2 O_2 = CO + 2,430$ の結果発生する熱量であるから

$$Q_2^{(2)} = (a_2 + b + d + e) \times 2,430$$

$Q_1'^{(2)}$: 第 1 法と同様に $Q_1'^{(2)} = (a_1 + e) \times (5670 - q_8)$

$$Q_2'^{(2)}: Q_2'^{(2)} = d \times (2,430 + q_2')$$

$$Q_3'^{(2)}: Q_3'^{(2)} = b \times 4,820$$

したがって $Q_T^{(2)} = a_1 \times 8,100 + a_2 \times 2,430$

$$+ (b + d + e) \times 2,430 + Q_0 \quad \dots(23)$$

$$Q_R^{(2)} = a \times 2,430 + (a_1 + e)q_3 - d \times q_2' - e \times 3,240 - b \times 2,390 + 4Q_0 \quad \dots(24)$$

となる。

(ハ) 各種熱量精算の比較: 以上の 3 通りの熱精算結果をまとめたものを Table 3 に示す。

表から明らかなように, コークスの全発熱量を基準とした第 1 法は炉内に装入された C が全部 CO_2 まで酸化されると考えた。熱精算方式で総発生熱量は 3 つの方法のうち最大となる。第 2 法はそのつぎに大きく, 第 3 法は最小となつている。またバランスの残項すなわち放散

熱は各法とも同じ値となつている。

ここで第 1 法から高炉の熱効率を考えると高炉は多量の熱量を与えられながら, これを未消化のまま炉頂ガス中に放散している効率の悪い熱機関と見られる。また第 1 法からは, コークスの高炉における熱的役割と他の熱源 (例えば熱風) の役割との量的関係を議論することは不可能である。それは, コークスが実際には第 1 法で考えているほどの発熱をおこなっていないからである。

炭素の炉内燃焼熱を基準とした第 2 法は, 第 1 法に比してコークス発熱量を少なく評価しているが CO_2 まで酸化される時の炭素の発熱量 $8,100 \text{ kcal/kg-C}$ は酸素で燃焼した時に発生するものであり実際は酸化鉄中の酸素で酸化されるものであるから $8,100 \text{ kcal}$ は発生しない。したがって第 2 法は第 1 法と第 3 法の間間的な方式であり, 第 2 法

も種々の熱量的検討をする上には不適である。

炭素精算に基づいた第 3 法はもつとも良く炉内反応に即応したものであるから, この方式による熱精算はコークスの高炉における熱的役割と他の熱源との量的関係をもつとも正確に示しているものである。

(2) 炭素精算に基づく熱量精算の計算方式について
以上の 3 通りの熱精算の方法について比較検討したが炭素精算に基づく熱量精算が炉内反応にもつとも良く即応していること, したがって高炉の熱的諸検討をこの方法でおこなうと熱量精算結果がより有効な資料となると考えられる。釜石製鉄所では昭和 33 年 4 月からこの方式による熱量精算を小さい値のものについては常数にまとめて簡単な方式としておこなっている。その計算方式を Table 4 に示した。なお熱量精算の理論とその機構については上におこなった各種熱量機構の比較から明らかであるので省略する。

Fig. 7 は炭素精算の流れ図と対比させて昭和 34 年 1 月から 6 月まで 6 カ月間の熱量の流れ図を示したものであり高炉における熱量の配分が明らかとなる。

IV. 装入物の所要熱量の計算について

熔鋳炉装入原料の各々の性質により炉況に大きく影響

Table 3. Comparison of various methods for heat balance

	1 st method	2 nd method	3 rd method
Total heat input	$(a + b + c + d + e + 1) \times 8,100 + Q_0$	$a_1 \times 8,100 + a_2 \times 2,430 + 2,430(b + d + e) + Q_0$	$a \times 2,430 + (a_1 + e)q_3 + Q_0$
Radiation loss	$a \times 2,430 + (a_1 + e)q_3 - d \times q_2' - e \times 3,240 - b \times 2,390 + 4Q_0$	$a \times 2,430 + (a_1 + e)q_3 - d \times q_2' - e \times 3,240 - b \times 2,390 + 4Q_0$	$a \times 2,430 + (a_1 + e)q_3 - d \times q_2' - e \times 3,240 - b \times 2,390 + 4Q_0$

Table 4. Calculation method of heat balance.

No.	Item	Calculation method
(1)	Calorific heat of C burnt by O ₂ before the tuyere	Blast volume (Nm ³ /t-pig) × 0.225 × 2,430
(2)	Reduction heat of iron oxide	Total Fe in charge (kg/t-pig) × 437
(3)	Sensible heat of the blast	Blast volume × blast temp. (°C) × specific heat
(4)	Sensible heat of moisture in blast	Blast volume × H ₂ O (g/Nm ³) × Blast temp.
(5)	Sensible heat of charge	Total charge (kg/t-pig) × mean specific heat × mean temp. (°C)
(6)	Heat of slag formation	Slag volume (kg/t-pig) × 140
(7)	Sensible heat of moisture in charges	H ₂ O in charge (kg/t-pig) × mean temp.
	Total heat input	
(1)'	Reduction heat of MnO	C for reduction of MnO (kg/t-pig) × 5,742
(2)'	" of SiO ₂	" " of SiO ₂ (kg/t-pig) × 6,333
(3)'	" of P ₂ O ₅	" " of P ₂ O ₅ (kg/t-pig) × 3,673
(4)'	Solution loss	C as solution loss (kg/t-pig) × 3.240
(5)'	Heat of lime-stone decomposition	Lime stone ratio (kg/t-pig) × CaO% in lime stone × 760/100
(6)'	Sensible heat of molten pig	Temp. of molten pig (°C) × 0.21 × 1,000
(7)'	" of molten slag	Slag volume (kg/t-pig) × temp. of molten slag (°C) × 0.287
(8)'	Heat of decomposition of moisture in blast	Combustion C by H ₂ O in blast (kg/t-pig) × 2,390
(9)'	Enthalpy of steam in the furnace top gas	H ₂ O in charge (kg/t-pig) × top gas temp. (°C) × Enthalpy of that temp.
(10)'	Sensible heat of furnace top gas	Top gas volume (Nm ³ /t-pig) × top gas temp. × specific heat
(11)'	Heat brought away by cooling water	Cooling water volume (kg/t-pig) × (waste water temp. - supply water temp.)
(12)'	Sensible heat of flue dust	Flue dust (kg/t-pig) × 0.18 × top gas temp.
	Total heat output radiation loss	Heat input - heat output

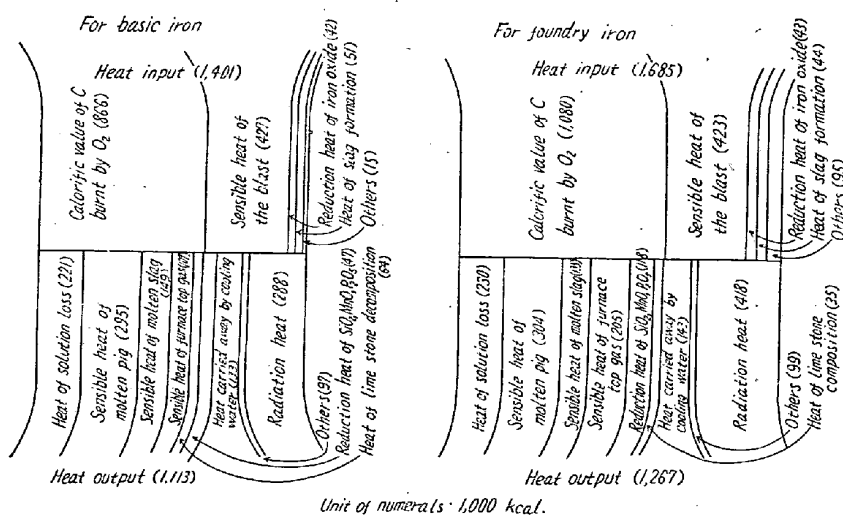


Fig. 7. Results of heat balance.

することは論ずるまでもないが、この原料の性質が炉内反応におよぼす影響を個々の装入原料について検討をおこない、熔鉄炉操業をより理論的なものとする必要がある。そこで個々の装入原料の化学的性質に基づき各原料 100 kg 当りの消費熱量を炭素精算に基づいた方法でおこなつて見る。

この方法は各原料中鉄分が鉄鉄となり、その中に熔解する炭素量および Si, Mn, P 還元用炭素、酸化鉄の直接、間接還元用炭素量を算出する。この炭素量に基づい

て Si, Mn, P の還元熱、ソリューション・ロスの熱などの出熱を計算し、さらに CaCO₃ の煅焼熱、熔鉄、熔滓の顕熱などの出熱を算出する。そのほかに装入原料を増した場合に、この原料の増加により羽口先で燃焼する炭素から最低所要固体炭素の量だけ奪うことになり、それにより羽口先で気化する時の発熱量を低下せしめる。したがつてこの炭素の発熱量の分を原料の所要熱量中に含ませねばならない。以上の出熱より入熱としての間接還元熱、鉍滓生成熱を差引けば所要熱量が得られる。

今、製鋼用鉄の場合の装入物 100 kg 当りの所要熱量の計算方式を各項目について

説明するとつぎのようになる。

高炉装入原料の最低所要炭素量

(1) 鉄鉄中に熔解する炭素量

鉄鉄中 Fe% を 100/1.07%, 鉄中 C% を 4.4% とすると

鉄中に熔解する炭素量は

$$(\text{各原料中 Fe}\%) \times 1.07 \times 4.4 / 100$$

(2) Si, Mn, P の直接還元用 C

(i) SiO₂ + 2C = Si + 2CO の反応で Si は還元され鉄

中に熔け込む. この銑鉄中の Si% を 0.5% とすると
 $(\text{各原料中 Fe}\%) \times 1.07 \times 0.5 \times 1/100 \times 24.00/28.09$
 まとめると各原料中 $\text{Fe}\% \times 0.00457$

(ロ) Mn については原料中 Mn% の歩留りを 62.0% とすると

$$\begin{aligned} & (\text{各原料中 Mn}\%) \times 0.62 \times 12.00/54.93 \\ & = (\text{各原料中 Mn}\%) \times 0.1355 \end{aligned}$$

(ハ) P については

$$\begin{aligned} & (\text{各原料中 P}\%) \times 60.00/61.94 \\ & = (\text{各原料中 P}\%) \times 0.9687 \end{aligned}$$

したがって Si, Mn, P 還元用 C は

$$\begin{aligned} & (\text{各原料中 Fe}\%) \times 0.00457 + (\text{各原料中 Mn}\%) \\ & \times 0.1355 + (\text{各原料中 P}\%) \times 0.9687 \end{aligned}$$

(3) Fe の直接還元用 C (ソリューション・ロスの C)

各原料の酸化鉄の形は非常に複雑で各原料ごとに断定することはできない. しかし酸化鉄の還元熱は酸化鉄の形により, その差は比較的小さいものであるから, ごく概略的に酸化鉄の形を決定し, それによつて還元に必要な C 量, 所要熱量を計算する.

各原料中の形を metallic Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ (FeO+Fe₂O₃) と仮定すると

直接還元を使用される C は

$$\begin{aligned} & \{(\text{原料中 FeO}\%) \times 12/71.85 + (\text{Fe}_2\text{O}_3\%) \\ & \times 36/159.70\} \times \eta_{D.R} \end{aligned}$$

ここで $\eta_{D.R}$ は直接還元率である. $\eta_{D.R}$ が問題となるが個々の鉱石につき推定することは困難である. 最近の実績を用いると $\eta_{D.R}$ は 30.0% である.

(4) 最低所要固体炭素

ここで固体炭素というのはつぎのような意味を持つてゐる. すなわち, 炉内で消費される炭素には気化するものと気化しないものとがあり, 後者に属するものとして銑鉄中に入る C, ダスト中に入る C がある. ダスト中に入る C は高炉に付属するもので鉱石には関係ないものとして, 鉱石所要炭素量中には入らない. 気化するものの中で Si, Mn, P 還元用 C はガス中の C (CO) ではなく, 固体炭素でなくてはならない. また酸化鉄の直接還元用 C (ソリューション・ロスの C) もガス中の C ではなく固体の C を消費することになり, この意味で最低所要固体炭素量は (1)+(2)+(3) となる.

(5) 酸化鉄の間接還元用 C

間接還元用 C は羽口先で気化した CO よりくるものであり原料の最低所要炭素量としては (4) の最低所要固体炭素とこの間接還元用炭素量を加えたものである.

間接還元率を $\eta_{I.R} = 100 - \eta_{D.R}$ とするとこの間接還

元用 C は

$$\begin{aligned} & \{(\text{原料中 FeO}\%) \times 12/71.85 + (\text{Fe}_2\text{O}_3\%) \\ & \times 36/159.70\} \times \eta_{I.R} \end{aligned}$$

となる.

(6) 最低所要炭素量

$$(6) = (4) + (5)$$

以上で高炉装入原料の最低所要炭素量が決定され, これに基づいて最低所要熱量を算出する.

高炉装入原料の最低所要熱量

(7) Si, Mn, P の還元熱

(イ) Si の還元熱: 銑中 Si% 0.5% とするための所要炭素量は (原料中 Fe%) $\times 0.00457$ したがって還元熱は $6,333 \times 0.00457 \times (\text{Fe}\%)$

(ロ) Mn の還元熱: 所要炭素量は (Mn%) $\times 0.1355$ 還元熱は $5,742 \times 0.1355 \times (\text{Mn}\%)$

(ハ) P の還元熱: 所要炭素量は (P%) $\times 0.9687$ 還元熱は $3,673 \times 0.9687 \times (\text{P}\%)$

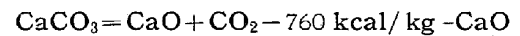
したがって Si, Mn, P の還元熱は

$$28.9 \times (\text{Fe}\%) + 778.0 \times (\text{Mn}\%) + 3,558 \times (\text{P}\%)$$

(8) ソリューション・ロスの熱量

$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} - 3,240 \text{ kcal/kg-C}$ であるからソリューション・ロスの熱量は $3240 \times (3)$ となる.

(9) CaCO₃ の分解熱



分解熱は $\text{CaO}(\text{kg}/100 \text{ kg 装入物}) \times 760$

(10) 熔銑の顕熱

熔銑温度 $\times$ 比熱 (0.21) kcal/kg-pig であるから顕熱は

$$\text{熔銑温度} \times \text{比熱} (0.21) \times \text{原料中 Fe}\%$$

(11) 熔滓の顕熱

$$\begin{aligned} & \text{熔滓温度} \times \text{比熱} (0.287) \times \text{各原料鉱滓生成量} \\ & (\text{kg}/100 \text{ kg 装入物}) \end{aligned}$$

(12) 装入物の水分蒸発熱

$$\text{水分} (\text{kg}/100 \text{ kg 装入物}) \times \text{当該温度での蒸発熱}$$

この項は比較的小さいものであるから炉頂温度は一定とし (200°C) 蒸発熱は 620 kcal とした. したがって水分 (kg/100 kg 装入物) $\times 620$

(13) 最低熱量消費

その他出熱としては

(イ) 炉頂ガス中水分の持ち去る熱量

(ロ) 炉頂ガスの顕熱

(ハ) 送風中湿分の分解熱

(ニ) 冷却水の持ち去る熱量

(ホ) ダスト顕熱

(イ) 熱損失

などがあるが原料の切替によつてはガス成分の変化をきたすだけで、ガス量には変化はないから、(イ) (ロ) は原料に付属する熱量ではなく、(ハ) はコークスに付属するものであり、(ニ) (ホ) (ヘ) は炉に付属する熱損失であるから、これらは各原料の所要熱量には含めない。

したがつて各原料の最低消費熱量は

$$(13) = (7) + (8) + (9) + (10) + (11) \text{ となる.}$$

装入原料の入熱

入熱としては酸化鉄の還元熱、鉍滓生成熱、装入物顕熱などがある。

(14) 還元熱 (Fe_2O_3)

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} &= 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + 71 \text{ kcal/kg-Fe} \\ (\text{Fe}_2\text{O}_3\%) \times 71 \times (\text{Fe の分子重}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ の分子重}) \\ &= (\text{Fe}_2\text{O}_3\%) \times 50 \end{aligned}$$

(15) 還元熱 (FeO)

したがつて FeO からの還元熱は

$$\begin{aligned} (\text{FeO}\%) \times 24 \times (\text{Fe の分子重}/\text{FeO の分子重}) \\ = (\text{FeO}\%) \times 19 \end{aligned}$$

(16) 鉍滓生成熱

$$\text{鉍滓生成量 (kg/100 kg 装入物)} \times 140$$

(17) 装入物顕熱

$$100 \times \text{平均気温} (^\circ\text{C}) \times \text{比熱} (0.18)$$

比熱は各原料により多少違うが、平均値は 0.18 であるのでこれを用いた。

(18) 入熱総計

$$(14) + (15) + (16) + (17)$$

高炉装入原料 100 kg 当りの所要熱量

(19) 所要固体炭素の発熱量

装入原料を増した場合、もしこの原料の増加が無ければ羽口先で燃焼し発熱した熱量が原料の増加のため最低所要固体炭素の量だけ奪うことになり、それにより羽口先で気化する時の発熱量を低下せしめる。したがつてこの炭素の発熱量 $2,430 \times (4)$ を原料の所要熱量中に含めねばならない。

(20) 湿 100 kg 当りの所要熱量

したがつて原料 100 kg 当り必要な熱量は $(13) + (19)$ となり、入熱の分 (18) を差引いた $\{(13) + (19) - (18)\} \times (100 - \text{H}_2\text{O}\%) / 100$ に (12) の水分蒸発熱を加えた $\{(13) + (19) - (18)\} \times (100 - \text{H}_2\text{O}\%) / 100 + (\text{H}_2\text{O}\%) \times 620$

が湿 100 kg 当りの所要熱量となる。

Table 5 に以上の装入物 100 kg 当りの所要熱量の計算方式を簡単にし実用されやすいようにまとめあげた。

この所要熱量は普通鉄鉍石の場合、化学組成および銑物銑用原料、製鋼用銑原料などで変わるが T.Fe 60% 前後では 100 kg 当り 60,000~70,000 kcal の熱量を必要とする。

銑石製鉄所ではこの所要熱量の計算、さらに第2報で諸結果を応用し、鉍石増減時のアクションまたは銑種切替時などに大きな効果を収めている。

Table 5. The method of calculation of the blast consumption required for burden per 100 kg.

No.	Item	Calculation method for basic pig iron
1	Carbon in pig iron	$0.04708 \times (\text{Fe}\%)$
2	C for reduction of SiO_2 , MnO , P_2O_5	$0.00457 \times (\text{Fe}\%) + 0.1355 \times (\text{Mn}\%) + 0.9687 \times (\text{P}\%)$
3	C for direct reduction of iron oxide	$\{0.167 \times (\text{FeO}\%) + 0.225 (\text{Fe}_2\text{O}_3\%)\} \times \eta_{D.R}$
4	Minimum solid carbon consumption	$(1) + (2) + (3)$
5	C for indirect reduction of iron oxide	$\{0.167 \times (\text{FeO}\%) + 0.225 (\text{Fe}_2\text{O}_3\%)\} \times \eta_{I.R}$
6	Minimum carbon consumption	$(4) + (5)$
7	Reduction heat of SiO_2 , MnO and P_2O_5	$28.9 \times (\text{Fe}\%) + 778.0 \times (\text{Mn}\%) + 3,558.0 \times (\text{P}\%)$
8	Heat of solution loss	$3,240 \times (3)$
9	Heat of lime-stone decomposition	$760 \times \text{CaO (kg/100 kg burden)}$
10	Sensible heat of molten pig	$\text{Temp. of molten pig} (^\circ\text{C}) \times 0.2247 \times (\text{Fe}\%)$
11	Sensible heat of molten slag	$\text{Temp. of molten slag} (^\circ\text{C}) \times 0.287 \times \text{slag weight (kg/100 kg burden)}$
12	Evaporation heat of H_2O in the charge	$\text{H}_2\text{O (kg/100 kg burden)} \times 620$
13	Minimum heat consumption	$(7) + (8) + (9) + (10) + (11)$
14	Indirect reduction heat of iron oxide (Fe_2O_3)	$50 \times (\text{Fe}_2\text{O}_3\%)$
15	" "	$19 \times (\text{FeO}\%)$
16	Heat of slag formation	$140 \times \text{slag weight (kg/100 kg burden)}$
17	Sensible heat of the charge	$18 \times \text{mean temp. } (^\circ\text{C})$
18	Heat supplied by burden	$(14) + (15) + (16) + (17)$
19	Calorific heat of solid carbon	$2,430 \times (4)$
20	Heat requirement of burden per 100kg	$\{(13) + (19) - (18)\} \times (100 - \text{H}_2\text{O}\%) / 100 + (\text{H}_2\text{O}\%) \times 620$

V. 結 言

以上高炉における熱量的検討の基礎になる炭素精算から出発して熱量精算、装入物所要熱量について考察をすすめる基礎について種々の理論的検討をおこなった。

第2報では第1報から得られた種々の情報をもとにし

て炭素—熱量的検討結果をいかに高炉操業に応用できるか現在どのように応用しているかを説明する。

(昭和 34 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) T. L. JOSEPH: J. Metals 191(1951), p. 37~43
- 2) 鉄鋼便覧: 194~196

鑄鉄の高温における硫化腐蝕について*

中 井 弘**

On the Sulphurization of Cast Iron at High Temperatures.

Hiroshi Nakai

Synopsis:

Experiments on the sulphurization of cast iron in H_2S gas current at high temperatures were conducted and the following results were obtained.

(1) The sulphurization product of cast iron was composed of pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ and pyrite FeS_2 , which were the same as those of iron and steel. In the outer layer of sulphurization product, carbon and phosphor didn't diffuse, on the contrary manganese diffused freely, silicon did a little.

(2) The sulphurization rate was controlled by the parabolic rate law, and the following formula was obtained:

$$W^2 = 1.15 \times 10^{-6} t$$

W : sulphurization rate, g/cm²
 t : sulphurization time, s

(3) Between the sulphurization rate and temperature, the exponential law was found and the following formula was obtained.

$$K = 10^{-2} \cdot e^{-33500/RT}$$

K : sulphurization rate constant, (g/cm²)²/s
 R : gas constant
 T : sulphurization temperature, °K

(4) The structure of cast iron did not affect the sulphurization rate.

(5) Carbon expedited the sulphurization rate of cast iron, on the contrary silicon and manganese did not expedite it.

I. 緒 言

硫黄化合物を含有する高温ガスによる腐蝕は化学工業では無視できない問題である。とくに二硫化炭素製造あるいは硫黄蒸留などの濃厚高温の硫黄ガスを使用する工業においては、その使用金属は消耗品とみなされているほどである。したがって高級な金属は使用せられず、普通の場合鑄鉄あるいはこれに少量の合金元素を添加したものが使用されている。しかるに鑄鉄の高温硫黄ガスによる腐蝕の基礎的な研究はきわめて少ない。そこで本研究では鑄鉄の高温における硫化腐蝕について、特にその腐蝕生成物、硫化被膜の生長機構、鑄鉄の組織および成分の硫化腐蝕におよぼす影響について系統的に実験を行なった。

II. 従 来 の 研 究

鑄鉄の高温における硫化腐蝕について系統的に研究を行なった報告は村上、長崎によるもの¹⁾が存在するだけで、純鉄や鋼について研究を行なったものにも上記のほか P. V. GELD & O. A. ESSIN²⁾, A. DRAVNIKS³⁾らの報告が見られるのみである。以下各実験項目についてこれまでの研究報告をまとめてみる。

1. 腐蝕生成物

硫化によつて金属表面に生成される被膜は酸化の場合と同じく金属外方に膨脹する。この被膜が腐蝕に重大な

* 昭和 34 年 11 月本会講演会にて発表

** 早稲田大学理工学部金属工学科