

随 想

安定成長期における鉄鋼製錬技術と熱力学との係わり

徳 田 昌 則*

Smelting and Thermodynamics

Masanori TOKUDA

1. 熱力学は役に立たないか？

熱力学は、その名のごとく、熱と力に関係する技術の研究から生れた、いわば技術の申し子の学問といえる。したがって、非常に役に立つ学問である、と大声で主張したとしても、せいぜいボイラーの設計に携わる機械屋さんがうなずく程度で、実際の製錬工程に関する冶金屋さんたちは、多くがそつと指につばをつけて遠慮勝ちに眉をこすするというのが、従来のいつわらざる実態であつたろう。

中には大つぱらに、大学で習う学問など、とくに熱力学などは現場では全く役に立たないと広言してはばからない名物工場長や豪傑部長さんたちが、昭和 40 年代のいわゆる高度成長期の爛熟期には、どこの会社にも居られたように思う。

工学部では、企業の一線の技術者や技術出身の重役に頼んで特別講義をしてもらうのが通例で、学生は、教管の講義とは相当に趣きの異なるナマの技術的、経済的現実の面白さに興味をそそられる。筆者も学生時代にそのような講義を何回か聴いた。昭和 34~35 年の頃で高度成長時代の幕明けにあたり、日本の鉄鋼業がその目覚ましい拡大期を目前にして一斉に臨海製鉄所の新設、拡大にしのぎを削っていた時代である。

そういう背景を背負った特別講師の発言は、たとえば、高炉で努力してコークス比を 20 や 30 kg 下げたところで、港を深くして船の容積を倍にした時の大幅なコスト低下に比べれば問題にならない、というたものだった。これは意表をつく面白さで、工学部の学生の視野を広げるといふ点には意義を認めるが、将来の有能な冶金技術者への成長を目指していた学生の夢と希望を打砕くものでもあつた。

学生を送り出す立場になつて、里帰りの現場技術者にそれとなく聞いても、熱力学がタメになつたという話は余りしてはくれなかつた。むしろ、「活量」など知らなくても「モノはでる」ということであつた。実際に、30 年代後半の金属の卒業生の大半は、冶金反応に係る

よりは工場建設に携わる機会の方が多かつたようにうかがっている。

2. 鉄と熱力学の付き合いの歴史

ところで、活量など知らなくても「鉄はできる」ということ自体は決して間違つてはいない。そこで、では活量を知る必要性はどこにあるのだろうかということになり、熱力学を教わる方でも、また教える側でさえも、大義名分を探すのに苦労することになる。

実用だけに限つてみれば、「鉄はできる」ということで話が終つている間は、まず活量の出番はなからう。問題は「鉄ができる」だけで良いのかどうかという点にあると筆者は思う。

表 1 は鉄というモノのでき方の歴史¹⁾と活量が世に出てくるに至つた歴史をつき合わせたものである。

鉄が有史以前よりできていたことは明らかである。ただ、そのでき方は変つてきている。というより、鉄のつくり方が変つてきているのである。でき方とつくり方の差異は重要である。つくり方の歴史は人間の創意工夫の歴史であり、現行のつくり方には、過去のあらゆる製鉄人の苦労が刻みこまれている。だから、鉄は何も知らなくても「できる」などということは、こういう現行の製鉄法に至るつくり方の発展に尽くしてきた先輩たちの苦労を無視するに等しい。

一方、熱力学の方は誕生が 19 世紀の前半で、一人前の活躍を始めるのは 19 世紀の末になつてからである。活量にいたつては、本格的活動は昭和 2 桁の時代になつてからで、長い歴史をもつ鉄にとつてはごく最近の知己ということになる。

他方冶金反応の理論に注目すると、炉内反応や操業理論の体系化には、16 世紀頃から営々とした努力がみられ、19 世紀の前半には、理論的解明とそれに基づく操業法の改善という科学と技術の相互による発展のパターンがいくつかみられる。とくに 1860~1880 の約 20 年間は、冶金反応の研究が一つの大きなピークを作つた時期と言える。ベッセマーの酸性転炉法の発明からトーマス

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博

表 1 鉄の作り方冶金反応理論と熱力学史の小年表

年 代	製 鉄 技 術	反 応 理 論	熱 力 学
古代中世 1400	直接製鉄法		
1500 1600	高炉法の出現 送風への水力の利用 直接法→間接法	アグリコラ： 「デ・レ・メタリカ」	
1700	ダービー：コークス高炉法	スエーデンボルグ： 「デ・フェロ」	
1750	石灰石による脱硫強化 ワット：蒸気機関 パドル法	ベリマン：湿式定量分析法 ラボアジェ：燃焼の理論	
1800	—		
1820	ニールセン：送風加熱	カルステン： 溶剤選択基準 装入配合試験 FeO スラッグの役割 ベルセリウス： 酸塩基概念による溶剤の分類	カルノー：熱機関の理論
1840	精錬剤，反応促進剤（パドル炉） 装入計算法の普及		ジュール，マイヤー，ヘルムホルツ： エネルギー保存則→ 第1法則 クラウジウス： エントロピー→第2法則 ヘス：熱化学の法則 ギブス：自由エネルギー，相律
1860	ベッセマー法 シーメンス・マルチン法 トーマス法	ターナー，パーシー，グルーナー，脱磷反応機構，耐火物の研究	
1880			ラウールの法則 アレニウス：活性化エネルギー
1900			ルイス：活量の概念

の塩基性転炉法の発明にはさまれたこの時期は，大量生産を可能とする溶鋼法を高硫，高燐銑にも使えるようにしたいということで，きわめて多様多種の脱硫，脱燐法の研究や塩基性耐火物の研究が行なわれている²⁾。

このように，冶金反応の理論の発展には技術と理論の相互作用の長い歴史がみられるが，これが 20 世紀に入つて熱力学を導入することで体系化されると同時に，化学と共に，化学熱力学の内容を豊かにしてきた有力な支持者の役割をはたしたのである。

そういう訳で，熱力学からみれば，製錬反応屋は最も良き理解者の一人のはずであつた。端的な例として，ルイスは，活量の概念を始めて導入した古典的名著の中で，ル・シャトリエの言葉を引用して次のように熱力学の効用を説明している³⁾。要約すると；「昔，高炉屋は炉頂ガスに CO が含まれるのを，ガスと鉄鉱石の接触が不十分なためと考え，せつせと炉を高くした。30m に達するものもあつた（当時の最大炉床径は約 3 m！）しかし，CO 濃度をある値以下にはできず，ようやく，還元反応で CO 濃度をゼロにはできないことを理解した。数 10 万フランもかけた非常にコストの高い実験だつたことにな

表 2 高炉の操業成績比較

年 代	内容積 (m ³)	出鉄量 (t/d)	出鉄比 (t/m ³ /d)	コークス比 (kg/t)
1870	700	60	0.09	1 125
1970	4 200	11 000	2.6	400

る。化学平衡の法則を知つていれば，同じ結論をもつと迅速に，はるかに安価に出せただろうに。」と。

この発言は裏に，技術の現場からの問題提起に理論が答え得ること，さらに，答えようとする所に理論の発展の駆動力が生じ得ることを含んでいる。技術水準が高度になる程，問題提起の内容も高度になり，理論との付き合いも親密になる。

表 2 は，ル・シャトリエの時代と現代の高炉の操業成績を比較したものである⁴⁾。これで見ると，当時は炉を高くしてガス利用率を高めた所で，コークス比の低下量は知れていたろうことが想像される。したがって，熱力学への期待も，CO がゼロになるのかどうかを計算で判断できる程度で良かったはずである。

しかし、燃料比が 500 kg の水準に達し、理論必要量に接近する現在では、ガス利用率 1% の変動は大きな意味をもつ。好い加減な熱力学データを使つて、見当違いの数値に惑わされる訳には行かない。技術的要求が厳しくなる程、熱力学データへの要求もシビアになる。また、たとえば高炉や転炉の操業技術が高水準になる程、ブラックボックス的対応は限界に達し、中で実際に何が起きているかを知ることが必要に迫られる。死体を解剖したり、各種のセンサーを働かせて、実態が多少とでも明らかにになれば、関連する基礎研究の対象がより鮮明になり、炉内の解析が一層進む。

これまでの歴史が教えていることは、熱力学や基礎理論が発展していたから技術が進歩した訳ではない。技術の進歩に引きずられて理論が発展したのである。しかし、理論の発展の結果、技術進歩が格段に加速されることも示している。この点で、今後はますます、理論を軽視したり、理論への問題提起を怠る技術分野は、自分で自分の足を縛る結果になろう。

3. 高炉内の Si の挙動

昭和 40 年代の当初、筆者らは高炉系スラグと炭素飽和溶鉄間での Si 移行の速度論的研究を行なっていた。金属溶液やスラグ溶液の基礎系における活量のデータや主要物性値はほぼ整備され、基礎研究の方向は測定方法の改良や開発（精度の向上とか固体電解質の活用など）、活量や物性値データの充実に向けられる一方、気-固、気-液、液-液系の速度論にも新たな関心が向けられていた。筆者なども、不遜にも、平衡論研究は既に時代遅れとなり、今や速度論の研究が時代の趨勢といった認識であつた。

もつとも当時は、とくに日本の鉄鋼業がそうであつたと思うのだが、設備の急速な拡張と生産性の拡大に最大の力点があつたために、速度論の基礎データの整備が一つの課題となり、物性測定、速度機構の解析から反応工学的な速度論への発展が期待されていたと思われる。

筆者らのシリカ還元の研究には、スラグ-金属反応の電気化学的機構という点に主要な目的があつたが、高炉内炉床部におけるシリカの反応機構にも当然関心は深かつた。

当時の客観情勢としては、高炉内容積がほぼ 2000m³ 程度が限界とされていた時期から、さらに大型化への機運が高まって急速に 3000→4000 と拡大を開始する時期にあたり、とくに通気性の点から炉内状況を把握しようとする意気込みが強かつた。

炉熱の代表としての Si の挙動に対する関心が深く、時系列的解析がなされ、IRSID モデルなどが発表されている。また、棚吊りに関係の深い現象として既に SiO や MgO の気化が注目され、実験室的に確められていた。

このような状況の中で、東大生産研を始め、二、三の

大学や研究所で気相の SiO を媒介とする還元の研究が着手された。研究の動機は幾分異なつていた様で、そのため研究の方向や解析方法も異なる結果になつた。

筆者らの意図は、SiO を経由する SiO₂ 還元機構を直接高炉内の現象と結びつけることにあつた。まず、CO 分圧や SiO₂ の活量をパラメータにとつて、炉内での SiO の生成条件やそれが Si に還元されてメタルに入るための条件などを熱力学的に考察した。乏しいデータを強引に炉内現象にあてはめるという過程を通して、それ迄どちらかといえば断片的だつた SiO の生成条件や挙動に関する知識が整理された。高炉内という特定条件下での SiO の挙動についてかなり具体的なイメージが描け、コークスの挙動、鉄の浸炭機構、スラグ中の FeO の役割などの位置づけに関連して、何を明らかにすべきかという実験方針も検討できた。実炉や試験高炉の解体調査結果も報告される様になり、結果の解釈に一役買うというタイミングの良さもあつた。

高炉内での SiO の具体的役割については、現在でも必ずしも 100% 明らかにされた訳ではないが、Si の移行に極めて大きな寄与をもつことは広く認識されるようになった。さらに重要なのは、高炉内での気-液反応の重要性に対する認識が深まつた点である。

アルカリ金属や Zn が高炉内の下部で還元されて揮発し、上部で装入物に捕捉、再酸化されて再び降下するという形で循環し、次第に蓄積されることは昔から知られていた。炉壁に分厚い付着物を作るなど厄介な問題を惹起こすため、対応策も種々講じられていた。SiO の問題の系統的解析は、このような揮発、循環現象が高炉内では普遍的だという認識を深めさせた。硫黄の循環も気相脱硫の方向や解体調査結果の解釈の点から取り上げられた。解体調査で発見された融着層の微視的生成機構の解明には、このような循環成分や FeO など少量の随伴成分の挙動を明らかにすることが必須条件と言える。このため、再び状態図や熱力学データの蓄積の必要性が痛感され、そのための系統的な研究が進められようとしている。

ところで、SiO の研究が一定の成果を収め得た大きな要因として強調したいのは、企業から有能な研究者を受け入れ共同研究の形で研究を進め得たという事である。問題の所在を大学と現場（に近い）双方の立場から煮詰めるという作業を、毎日顔をつき合わせてできるという環境は、工学的目的研究の遂行という点からは極めて有効である。話は横道にそれるが、日本の鉄鋼技術は世界の最先端にあり、そこから出てくる技術的課題を独力で解決しなければならず、日本の基礎研究の水準を高める必要性が叫ばれている。そのための有力な手段として、企業の技術者や研究者をもつと積極的に日本の大学、研究機関に送りこむことが考えられて良いと思う。海外の研究機関に送りこむことはよく行なわれ、それなりの大

きな意義は十分認めるが、足元にもせつせと肥料を施さない限り、いつまでたつても他力本願の状態を抜け出すことはできないだろう。

4. 鉄冶金屋への期待

製鋼の分野でも、現場技術と熱力学（平衡論）に、上に述べたと同様の関係が、いくつもみてとれる。

鉱石法を用いた塩基性平炉法の華やかな時代は、炉内反応は熱力学的研究の格好の対象で、炉内成分の挙動を平衡論的解釈により把握する試みが広く行なわれた。

ところが、LD転炉が導入されて暫くの期間は、熱力学的研究は出番を見出しかねていたように思われる。脱磷には滓化が重要で優先脱磷にはソフトブローが良いということは知られていても、溶銑中の磷が高かつたこともあつて、スラグ比のかなり高い操業を行なつていたと思われる。低焼鋼の要求にはダブルスラグ法で逃げ、中炭鋼の溶製も、低炭まで吹きおろしてから、後で加炭していた様である。

しかし、昭和35～37年に至り、歩留りや生産性を余り落すことなく中高炭素鋼を吹精するというシングルスラグ、キャッチカーボン法などの技術的に高度な目標を設定すると、吹錬中の磷や硫黄の挙動をより詳しく把握する必要が生じ、スラグやメタル試料を採取して、これら元素の両相間での分配平衡関係を種々検討している。同様に、転炉のダイナミックコントロールが技術開発のスケジュールにのつてくると、我然、鋼浴温度の測定や吹錬中の試料採取が試みられ、各成分の挙動が検討される。

前にも述べたように、高度成長の時代は、生産性の向上、設備の新設や拡張が技術的課題の主役だつた。製錬反応の分野でも、どちらかと言えば、化学反応そのものよりは、モノの流れを対象にした反応工学的取扱いが重視された。これは、反応装置の大型化、連続化、高速化という発展形式からみれば必然の結果でもあつた。このため、微視的な反応機構や精緻な熱力学的手法に関心をもつ冶金屋の出る幕は極めて少なかつた。それでも、非鉄冶金屋さんは、対象が多様なためにそれなりの出番をこなすのに結構多忙だつたと思われるが、いわゆる鉄冶金屋の場合には、対象とする元素の数も少なく、アニオンと言えば酸素が主体で、僅かに硫黄の挙動が問題になる程度であつた。この点では、冶金屋としてカタワだつたともいえる。

しかし、生産速度の増大、設備拡張のみに走り回る時代が去り、製品の質が問題になり、それに伴う各種のキメ細かな精錬法が要求されるようになってきた。省資源、省エネルギーに見合うプロセスの開発も今や時代の要求である。再び、ある意味ではようやくにして、鉄冶金屋の出番が来たと言える。真空とか各種の精錬材が持札に加えられ、要求の多様さに応じた精錬法を模索するに

あたつて、鉄冶金屋の関心は酸化物のみに留まらずエレクトロスラグ法などに見られる様にフッ化物にも拡がっている。目的に応じて、今後は、塩化物などの熔融塩系あるいは硼酸塩系などとの付き合いも出てくるだろう。

新しい系の可能性を検討する場合には、豊富な熱力データを駆使し得ることが最高の武器になる。そういう目で眺めると、そういうデータの不備がやたらに目につく。モノの個性を無次元化して成果を挙げてきた反応工学的手法も、一段と高い要求に応えるには、また鉄冶金領域のモロモロの個性を取りこまなければならない。電子計算機の使用が普及し、シミュレーションによる新しいプロセスの検討を行なう場合も多くなかろうが、その成否の判断も基礎データの充実にしかかっている。方向を定め、不備を埋め、物性も測定して新しいプロセスの可能性の検討にまで歩を進めるべき鉄冶金屋の仕事は多くなつた。鉄冶金屋の視野もさらに広まり、その成果に比例して、熱力学の愛用者も増えることになるだろう。

5. 熱力学との付き合い例

熱力学が役に立たないと信じている（というより信じこまされていた？）人たちの一つの根拠は、それが平衡状態のみを問題にして、現実の非平衡状態には適用できないから、というものである。しかし、熱力学の内容は、もつと豊かで奥行の深いものである。対象となる問題の性質に応じ、各自の好みに応じて、いろいろの形に切り取つて用いることができる。使い方一つで現実の複雑な系を理解するのに立派に役立つ。例の一つを考えてみたい。

実際の製錬反応で我々が出会す系は複数の相が接し合う不均一反応系であり、冶金屋の関心は、ある成分がどちらの相に動くかという問題にはぼつきる。その場合、水が位置のポテンシャルにしたがつて高さから低さへ流れるように、モノは化学ポテンシャルの高い所から低い方へ動く。

そこで脱磷に例をとれば、溶鉄相中の磷の化学ポテンシャルがスラグ中のそれより高ければ、磷は鉄からスラグに移行して脱磷反応が進行するはずだし、逆であれば復磷反応が起こる。このように磷のことだけを考えていれば話は簡単だが、現実の製錬反応では多くの反応が同時に進行するのが通例である。すなわち、脱磷を進行させるために溶鋼の酸素ポテンシャルを高めれば磷は確にスラグへ移るが、同時にスラグ中の鉄濃度も増加し、歩留りが低下する。また鋼中酸素も増える。これを下げるために脱酸剤を加えると、せつかくスラグに入つた磷がまた戻つてくるといふ具合になる。

これは、あたかもスラグ-メタル界面に「堰」のようなものがあつて、メタル側の磷や珪素など個々の元素のポテンシャルがこの「堰」よりも高くなれば流れ出し、低くなれば流れこむという状況のようで、この堰の高さ

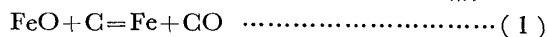
と燐のポテンシャルの高さの相対関係が脱燐反応の進行にとって問題だということになる。堰が高ければ、メタル中の燐のポテンシャルが相当に高くても燐は流れ出さず、したがって脱燐は進まない。堰を低くすればする程燐はどんどん流れ出す。

この事情は、現在の国民的心事である円高問題とも通ずる所がある。上述の堰の高さは、ちょうど円の「相場」に相当しよう。個々の製品の国際競争力は、さしずめその製品の円ポテンシャルとして表わせる。製品Aの円ポテンシャルが相場より高ければ高い程、その製品の輸出量が増加し、ドルの流入が増える。逆に、相場より低い製品Bは、理論的には輸入されるはずでドルが流出する。仮に、輸出と輸入をこのA、Bだけに限れば、両者によるドルの流れが釣り合う所が、本来の円相場ということになる。これを概念図で示したのが図1である。縦軸に円ポテンシャル、横軸にドルの流入と流出量を示す。

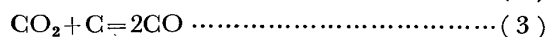
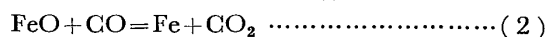
曲線Aは、製品Aの輸出によるドルの流入量と円相場の関係を表わしており、相場が下る程、ドル流入量が増えることを示している。逆に、曲線Bの方では、相場が下る程、Bの輸入によるドルの流出が減る。両者が釣り合う所が図の円相場になる。図2は、何らかの理由（日銀の介入？）により、市場の相場が本来の相場よりも安い所にはりつけられている場合で、結果としてバランスが崩れ、ドルの流入過剰になっている。

輸出入の事業に携わる人々にとっては、円の相場が現在どの位置にあり、自分の扱う製品の円ポテンシャルがそれよりどれ程高いか低いかに気がもめる事だろう。同様に、製鉄屋にとっては、反応界面における反応ポテンシャルの高さと、目的とする燐や硫黄など個々の元素のポテンシャルの高さの相対関係を、刻々の時間の流れに応じて知ることができれば甚だ都合であろう。現実には、このような関係を定量的に得ることはできないが、定性的な考察だけでも、複合反応系の現象を理解するのに有効である。

上の例は、スラグ-メタル反応という電気化学反応系の話だったが、他の複合反応系でも同様な考え方ができる。たとえば、高炉シャフト下部とか石炭内装ペレット内部での直接還元を考えてみる。反応式は通常、



で表わされるが、文字通り直接還元は僅かで、実際には次の二つの反応の組み合わせで進行している。



二つの反応の平衡酸素分圧にはかなり差があるので、酸化鉄とコークスが混在している部分での p_{O_2} 、つまりこの系の酸素ポテンシャルの相場がどこにあるかが問題になる。酸素メータのようなものをつつこんで測定される平均の p_{O_2} がこの系の相場になるが、これが(2)の平衡 p_{O_2} に近ければ、(3)の反応が律速していることに

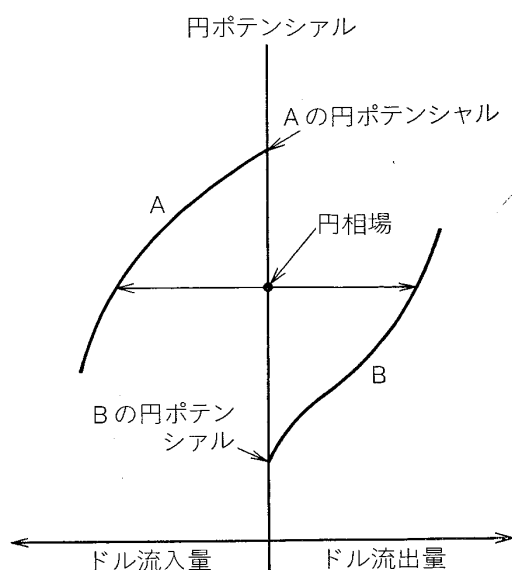


図1 円ポテンシャル、円相場とドル流出入量の関係の概念図

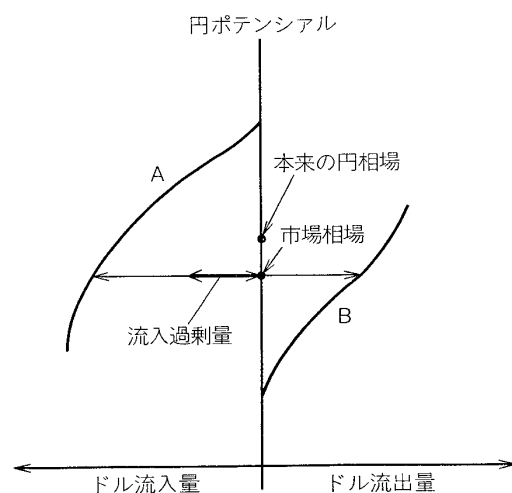


図2 相場の変動による流出入量の変化を示す概念図

なる。コークスが大過剰に存在すれば、系の相場は(3)の、いわゆるブドワール反応の平衡 p_{O_2} に近くなるはずである。時間さえ十分に置けば、高炉の炉床部や湯溜り部ではそういう状態になるだろう。ところが、実際に炉から出てくるメタルやスラグを分析してみると、 $\text{FeO}\%$ や MnO/Mn などの分配比はすべて期待されるよりも大きい。つまり、高炉の湯溜り部といえども、通常は、その系を代表する p_{O_2} は(3)のそれではなく、それよりも高い所にあり、(S)/Sなどの分配比は、この高い p_{O_2} 相場で決められているのである。

筆者らが、高炉の羽口上部での SiO による還元を重視したもの、一つには炉床部における p_{O_2} 相場が(3)でなく、(1)の反応と対応するとした場合、Si分配比の説明がつかないと考えたからである。樋谷らはこの考え方に、炉内でのSiの主要反応経路とMnやSのそれと

が異なることを組みこんで、炉内状況を示す指数として応用し得るまでに発展させている⁵⁾。

6. お わ り に

以上製錬屋と熱力学の係わりについて、筆者なりの考え方や熱力学とのつき合いの程を書かせていただいた。

標題のもつともらしさにつられて、羊頭狗肉の感を抱かれた読者にはお詫びをしたい。ただ、安定成長期を生き抜く技術者は、いろいろ想い着きを云々する前に、何らかの体系だつたモノを自分流に咀嚼して、日常生活にもにじみ出る程に自分のモノにしておくことが、まず必要なのではなかろうか。この点から言つても、熱力学というのは「案外」役に立つもので、毛嫌いせずに付き合つてみると、仲々味のあるものだということである。むしろ、熱力学を平衡論などの狭い檻に閉じこめておくことに問題があり、この点は従来の教科書にも一端の責任があつたと思われる。

熱力学はその名前や誕生当時の事情から予測されたものよりは、はるかにスケールの大きな内容をもっている。エネルギーの保存則はアインシュタインを通して質

量までをも組み入れ、保存されるものは何かという哲学的問題を提起する程の深味を備えている。また、不可逆性の尺度としてのエントロピーは時間の概念と結びついて、宇宙の誕生から未来という拡がりをもっており⁶⁾、熱力学は、現代の自然観の根底を形成するものと言える。とすれば、冶金反応に関係する者にとつては、これ程偉大な知己を身近に持っていることは、まことに大きな役得とも言うべきことで、せいぜい交誼を深くして、各々が独自の自然観をはぐくむことこそが、熱力学の内容にふさわしいと考えている次第である。

文献

- 1) ベック著、中沢護人訳：鉄の歴史（たたら書房）より抽出
- 2) 同上：第5巻第1分冊
- 3) G. N. LEWIS and M. RANDALL: Thermodynamics (1923), [McGraw-Hill Book Co.]
- 4) 徳田昌則：金属，44 (1974) 2, p. 60
- 5) 槌谷暢男，田口整司，高田至康，岡部俠児：鉄と鋼，63 (1977) 12, p. 1791
- 6) 渡辺 慧：時間の歴史 (1973), [東京図書]