コークスの反応性

高炉内での反応

The Reacting of Coke—The Reaction in a Blast Furnace

—1977.9.1 受理—

R. A. Mott*

堀江典郎 抄訳

第1部 歴史

イギリスの最初の副産物回収コークス炉は、Durham 地方の Crook に1882年に、Bearpark に1884年に各々建設された。この副産物回収コークス炉からのコークスと1852年に Cleveland 鉱山が発見されて以来急速に発展した Cleveland 鉄鋼業で使用されるビーハイブ炉コークスとの比較論争が1884～1885年になされた。その当時、イギリスでは、Cleveland 鉄鋼業は最も華やかな頃であり、Issac Lowthian Bell 卿は、製鉄理論についての傑出した権威者の一人であった。この Bell の Cleveland 高炉内の反応についての理論とそれに対するアメリカ高炉操業技術者らの見解を説明すれば、この論争をより深く理解して頂けよう。この論争の頃にアメリカ鉄鋼業は著しい発展を遂げ、それまで175年間も指導的立場にあったイギリスの高炉設計者に代り、その後約50年に渡ってアメリカの高炉設計技術者の方が優位に立った。

Bell が1869年以来 Journal of the Iron and Steel Institute に発表した論文を一冊の本として出版¹⁾して既に100年以上になるが、その間、Bell の考え方の一部は確かに信用されないものとなったが、反論したアメリカの高炉技術者の意見の多くが誤りであることが解った。この100年間に熱力学の理論が進歩し、高炉内の現象解明や Bell の熱収支理論の拡張にそういった知識を利用できるようになった。

1. 主な高炉技術の進歩

高炉にコークスを最初に使用したのは、1709年の Abraham Darby であり、それ以前200年間は木炭を用いた。Darby が高炉に装入したコークスは、ハースコークスであり、木炭を作るのと同様な方法で大き

な塊状の石炭を蒸焼にして作られた。ハースコークスは、Cleveland 鉄鋼業でビーハイブ炉コークスが使われるまで使用された。ビーハイブコークスは、現在使用されている副産物回収炉コークスが出現する19世紀の後半期まで使われた。反応性 (Specific Reactivity) については、高炉で使用された燃料のうち、木炭が最も活性であり、ハースコークスはオープンコークスよりも活性である。19世紀後半の副産物回収炉コークス (30時間乾留) の反応性は、3日間の乾留で得られるビーハイブ炉コークスよりも高い。この反応性の高低は揮発分の含有量で大まかに識別される。揮発分は、木炭20、ハースコークス (高揮発分炭を原料とする場合) 12、副産物回収炉コークス1.25、ビーハイブ炉コークス0.75である。

副産物回収炉コークスが高炉用燃料の主流になる前の知識では、コークスの反応性は非常に有用であり、木炭またはハースコースいずれを用いても既に十分に高炉の銑鉄当たりの燃料比は低いと考えられていた。しかし、これは後に誤りであることが証明された。例えば、後で具体例をいくつか示すが、異なった反応性の高炉用コークスは、高炉のデザインを変えることにより、反応性の差を解消して操業することができたのである。

Abraham Darby が木炭用高炉にコークスを初めて使用した時は、その高炉の朝顔の角度は小さく炉床は約 2ft と狭く、有効容積は約 500ft³ であった。この高炉は、コークスを装入しはじめて12週間後に朝顔が破損し、巻替えを余儀なくされた。1718年の高炉は、その装入量から計算すると炉床が少なくとも 4ft に、朝顔が 7ft6in から 12ft に拡張されたことがわかる。木炭を使用した Darby の最初の高炉は、約14 t/週の銑鉄を生産したが、コークス用高炉では、後者

* D. Sc. F. R. I. C., S. F. Inst. Fuel

の拡張した高炉でも 4.5t/週 の生産量に過ぎず、しかも鉄鉄 t 当たり、石灰石 2t、理論所要量の 2 倍の鉄鉱石が必要であった。この生産性の低さは、気体と固体との接触不良にあった。コークスを使用して生産性が木炭高炉と同じ 14t/週 に達したのは 1754 年になってからであった。1890 年以前の最大生産量は 1771 年に Horsehay 高炉 2 基が各々記録したもので、その有効容積は 1500ft³ 以上あったとは思われないが週に 25 の鉄鉄量に達している²⁾。

1767 年 Merthyr Tydvil の Cyfarthfa に最初の本格的コークス用高炉が建設され、その時の炉高は 50ft と同時代の Midland の木炭高炉の炉高約 30ft と比較して高かった。1793 年に Cyfarthfa に建設された高炉は羽口 2 本を有し炉高は 60ft と高く、この型の炉では世界最初であった²⁾。50ft 高炉の生産量は不明であるが、18t/週は生産されたであろう。この 50ft 高炉は、揮発分 10% 以下の塊状石炭から作られたハースコークスの反応性の低さを補うよう設計建設された。羽口 2 本の 60ft 高炉は 1796 年に 48t/週 の生産を記録しその時の有効容積は 4500ft³ であった。

19 世紀初頭の Dowlais 製鉄所の高炉 2 基は、炉高約 60ft、羽口 3 本、有効容積 8500ft³ であり、その 1 基は 100t/週 の生産量に達した最初の高炉であった。South Wales で使用されていたコークスよりも反応性の高いコークスを用いた Midlands 高炉は、炉高 40ft、有効容積は当時としてはめずらしく 5000ft³ を上まわっていたが、その生産量は 50t/週 であった。

高炉操業における次の顕著な進歩は、燃料比の 1/3 を節約できる 600°F の熱風の使用であった。これによって例えば、Scotland の hard splint 炭を高炉に装入し、高炉内でその石炭塊をハースコークスに変えることが可能になった。Blackband のような高品位鉄鉱石の装入が著しく石炭所要量を減らしたので、同一送風機を用いても、羽口先でより多くの燃料を燃やし得た。その結果、羽口 5 本、有効容積 6000ft³ の Gartsherrie 高炉は 1845 年に世界で初めて 200t/週台の生産を可能にした。

1850~60 年に Cleveland 鉄鋼業が急激に発展した初期の頃は、炉高 40~50ft の高炉が操業されたが、不活性なビーハイブ炉コークスを用いると、他のどの高炉よりも経済的に不利になることがわかった。1865 年の Cowper 熱風炉の導入により、従来よりさらに高温の熱風が使用できるようになり、炉高 80ft の高炉が建設された。これによって低反応性コークスでも

経済的に高炉が操業できるようになった。その経過は Bell の報告にある³⁾。

これらの実例から、高炉容積を増大させるメリットは次のようなコークスを用いた場合に確認された。

- (1) Coalbrookdale で木炭の代わりに不活性なハースコークスの使用
- (2) Cyfarthfa で低揮発分塊炭から得られる高密度コークスの使用
- (3) Cleveland 高炉での不活性ビーハイブ炉コークスの使用

炉高が 80ft にまで増加するに従い高炉の生産性および燃料の経済性が著しく向上したことは、炉高を増大すれば、さらに効果的であるとの考えに発展した。しかし、Ferryhill の炉高 103ft 内容積 35000ft³ の高炉 2 基の実績は、週あたりの生産高も燃料比にも著しい向上はなかった。

2. 高炉反応理論の進歩

炉高 80ft までのメリットとさらに炉高を高くした失敗した事実に基づき、Bell は次のような理論を提出した。即ち、「鉄鉱石が還元される高炉上部に塊成鉄の還元反応が始まる低温部分を確保することが必要である」とし、炉内の重要な反応として次の新しい可逆反応を提案した。

- (i) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$
- (ii) $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$
- (iii) $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO}_2$

(ii) と (iii) は発熱反応であり、反応を左から右側に進めるには、低温域が必要であることを強調した。また、いくつかの木炭高炉は当時炉頂ガス組成 CO/CO_2 2.0 を割っているのを知りながら、炉頂ガス組成が下限であると主張し、Cleveland 高炉ではそれを達成した。さらに Bell は、高炉の熱収支の計算に、「還元剤が CO か C かはあまり重要でなく、 Fe_2O_3 を Fe に還元するのに必要な熱量は Fe_2O_3 の生成熱に等しい」と結論した。これが後の混乱のもとになったが例えば、彼の主張する根拠を示すと、

FeO から Fe への還元反応は、

- (a) Carbon による還元
- (1) $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - 36,520\text{kcal}$
- (2) $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 27,780$
- (3) $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO} + 64,300$

ここで(1)―(2)より

$\text{FeO} = \text{Fe} + 1/2\text{O}_2 - 64,300$ または、

$\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO} + 64,300$ 、と(3)式を求めた。

- (b) CO による還元

ここで(1)―(2)より

(c) いわゆる「ソリュションロス」に伴う炭素による還元

ここで(1)―(2)は

これは(b)の(1)式と同じである。

熱収支を計算する場合、炭素の全ての反応 ($\text{C} \rightarrow \text{CO}$; $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$; $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) は、炉頂ガス組成になるように燃料中の炭素が燃焼すると考えることができるので(もち論、造滓剤からの CO_2 として入ってくる炭素および銑鉄中の炭素分の補正が必要であるが)、a(1), b(1), c(1)の反応熱を考慮する必要はなく、装入物の Fe_2O_3 , FeO の分解熱だけを考慮すればよい。 SiO_2 , MnO , P_2O_5 が SiC , MnC , P に還元される熱量はそれらの生成熱に等しいと考えた。また Bell 精算を行なっているが、簡単でわかりやすくするため、高炉の熱銑鉄 20kg ベースで計算している。

熱化学反応は重量ベースで扱うので、Bell は炉頂ガス組成を容積比から重量比に改め、ガス 100 部中の炭素と酸素量を計算した。さらに、装入コークスおよび石灰石中の炭素量から銑鉄20部当たりの炉頂ガス中の炭素を計算した。石灰石中の炭素は炉頂ガス中炭素に含まれるが、銑鉄中の炭化物の炭素は含まれないため、Bell は、平均炉頂ガス組成と燃料中の炭素から高炉内の顕熱を計算したが、この銑鉄中の炭化物の生成熱を考慮して、この生成熱を顕熱に加えて計算している。また Bell は石灰石の分解熱も、石灰石中の炭素 (Cf) の反応熱で補正した; $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{Cf}$ 。Bell は、炉頂ガス中の C だけでなく、その他の N_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 についても銑鉄20部当たりの量を計算した。しかし、Bell の頃は、送風管が一本だったために、送風中の酸素を求めるのに、炉頂ガス中の銑鉄20部当たりの酸素量から鉄鉱石中の酸素量を差し引いて求めなければならなかった。現在の新しい炉では、熱風量は送風容積と湿分から計算でき、熱風中の O_2 , H_2 , H_2O も計算で求めることができる。

アメリカの高炉操業実績では、Cleveland 高炉に対し Bell が主張した CO/CO_2 の下限値よりも低かつ

た。1920 年代の同じ有効容積の高炉では、Bell の炉の10倍以上の生産量でコークス比も少ないという結果は、上記の可逆反応がコークス比を制約するという Bell の考え方に疑問を生じさせた。そして、30 年前に Cleveland 高炉でそうであったと同じように、ビーハイブ炉コークスにとって代わりつつあった副産物回収炉コークスの利点について新しい見解が出てきた。

3. 1884~5 年の議論と「ソリュション」

1884 年の雑誌 JIST に Clarence 製鉄所の Lowthian Bell 卿と Newport 製鉄所の Bernhard Samuelson 卿の両氏による当時 Crook と Bearpark に建設された新型の副産物回収炉コークスと従来 Cleveland 高炉で使用されていたビーハイブ炉コークスの比較論争が紹介された。この論争は1885年にもう一度行なわれた。Bell の報告によると、Cleveland 塊成鉄を用いた場合のコークス比は、(1) Clarence 製鉄所で使用されているビーハイブ炉コークス、(2) Bearpark Busty のビーハイブコークス、(3) Bearpark Busty の副産物回収炉コークスを比較すると、(1): 22½ (2): 22¾, (3): 25cwt で比率では 100: 101: 111 であった。また炉頂ガスの CO/CO_2 は、重量比でビーハイブコークスで 2.28、副産物回収炉コークスで 3.32 であった。Bell はこの点については、副産物回収炉コークスには、瀝青質がより多く残っていると説明し、二重坩堝方式(外の坩堝に木炭を入れる)による揮発分を示した。

ビーハイブ	副産物	
揮発分	1.38	2.36
水分	1.89	2.88
合計	3.27	5.23

Bell はさらに、各々のコークスを 1g 白金皿にとりマッフル炉で CO_2 雰囲気下で3時間所定の温度で処理し、重量変化を測定した (Table 1 参照)。この結果

Table 1 Losses in weight of different cokes in reactivity test (per cent)

Temperature °C	Beehive cokes Brancepeth Bearpark Tursdale		By-product coke Bearpark	
500	1.4	1.4	1.4	2.4
700	4.5	7.1	7.4	12.6
860	20.0	21.0	22.3	31.9
810	41.6	46.1	64.6	62.1
Relative blast-furnace values	100	95	92	90

Fig. 1 Bell's reactivity tests on Beehive and by-product cokes

は、Fig.1に示すごとく、あまり明確でなかった。Bernhard Samuelson 卿は、このデータに反駁し、むしろ Bell の初期の実験データでは、1000℃で8時間反応させて僅か 3.9~7.8% しか重量減がなかったと述べた。また、Newport 製鉄所でのビーハイブコークスと副産物回収炉コークスを比較し、同所の炉床径 8ft の有効内容積 30,000ft³ の 6, 7, 8 号高炉⁹⁾では、この3高炉のうち2高炉が生産性は副産物炉コークスの方が低く、コークス比は3基とも副産物炉コークスの方が低かった。と述べている。Bernhard 卿は 30,000ft³ の高炉に対し Bell は 20,000ft³ 以下の高炉を扱った差はあるが、副産物コークス炉の嵩密度はビーハイブコークスよりも 15% も高く、単位重量当たりの表面積は小さい。従って、コークスと酸素との反応は表面反応なので、副産物回収コークスの方が有効反応性は低い。前述したように、反応性の低い燃料を使用するには、大容量の高炉が必要であるが、Bernhard の結論である「Bell の考え方の誤りの原因は、CO₂ 反応性ではなく、高炉内容積が小さ過ぎたためである」という弁は私共も賛同できよう。

Bernhard 卿は、自説に確信を持ち、Newport に 74 門の Simon Carve 炉を 1894~5 年に、130 門の Otto 炉を 1900~2 年に (いずれも副産物回収炉) を建設した。Bell さえも 88 才で死去した 1904 年には副産物回収炉コークスに変更していた。というのは、Clarence 製鉄所の Hüssener 炉 (副産物回収炉) のコークス使用実績を報告している⁹⁾。しかしその時で

も Bell は CO₂ 反応性の重要性を強調し、カラシ大のコークス粒 10g の反応性試験を紹介しているが明確な結論は得られていない。

4. アメリカにおける「反応性」と「ソリューション」についての概念の進歩

英国における反応性とソリューションについての論争は、アメリカにも反響を呼んだ。1914年に Brassert は、「高炉にとって必要なコークスは、羽口先で急激に燃え、十分に強いコークス構造と磨耗に耐える硬い表面と、シャフト部でのソリューションに耐える性質を持ったコークスである」と主張した⁹⁾。同様な事が 1916 年に Howland によって 26 基のアメリカの高炉の比較から「コークスにとって最も望ましいことは、瞬間的に燃焼して CO になる炭素である」と述べられた¹⁰⁾

Howland の図 (Fig. 2) によると、羽口で燃える炭素を銑鉄 t 当たり 1800 から 1100lb に変え

Fig. 2 Howland's series of blast-furnace results

ても、羽口より上部でガス化する炭素量は 300 から 200 lb に変わるに過ぎなく、コークス比は低下の傾向があるが、後者のガス化炭素の比率は増してくる。それ故、Howland は、羽口より上部でガス化する炭素量が多い程、燃料の経済性は高くなると主張した。彼に

よると、一酸化炭素でなく炭素による直接還元はシャフト下部や朝顔で起こり吸熱反応であるため、この反応が進むには高温であることが必要であり、上部でのガス化する炭素を多くすると直接還元の炭素量が減る。また彼は、羽口でのコークスと酸素との反応速度が小さいと、所定の温度に保つためにより多くのコークスが必要であると主張した。

J. E. Johnson はさらに「高炉炉床部ではスラグが自由に滴下する温度 (1500~1550℃) 以上の高温帯が広いことが必要で、銑鉄も t 当たりの高炉の所要熱量は、還元反応熱よりもこの炉床部の必要熱量の方が大きいと、この後者の熱量で決定される」と述べている¹⁴⁾。従って CO/CO₂ (炉頂ガスの) は、炉に入る炭素と酸素の相対的な量で決定され、平衡とか可逆反応は、これに関与しなくなる。

アメリカの高炉技術者は、炉床径を大きくすることによって生産性を向上させていたので、炉床部に注意が集中するのは当然の成行であった。この Jonson 説は、第一次大戦と第二次世界大戦の間の高炉理論に大きく影響を及ぼした。即ち1940年には炉床径 25ft、出銑量 1000t/d が主流であったが、炉床径を 10ft から 17ft6in と少し大きくしたが CO/CO₂ は低下せず、17ft6in から 25ft に増しても出銑量は増加しても、炉床の単位面積当たりの出銑量は少し低下⁴⁵⁾ し Johnson 説と合致していたためである。

Brassert と Howland の “fast-driving coke” の概念は Heinrich koppers に受け継がれた。彼は26基の高炉実績で、コークス比の差が大きい原因は、コークスの燃焼性の差であり、酸素との燃焼性は CO₂ との反応性と相関があることを示唆した。

5. 高炉炉内反応に関する実験

上記の Brassert, Howland, Johnson および Koppers の理論は、Bell とは異なり実験的手法を用いなかった。アメリカ鉱山局は、自国の高炉操業知識の不完全な部分を、実験によって埋めようとした。Perrot と Kinney は 1924 年に燃焼帯は小さく、その大きさはコークス品質によって数インチしか変化しないと報告した¹⁵⁾。Sherman と Blizard は炉床面積 1ft² の回転炉で 1½~1in のコークスを燃焼試験をし、吹込口より 6in 以内で酸素はなくなり褐炭チャーでは僅か 1½in で酸素は零になると報告した¹⁶⁾。この回転炉は、これより前に Kreisinger, Ovitz, Augustine にも使用され無煙炭とコークス (粒度 1½~1in) ではあまり差がないと報告している¹⁵⁾。これらの結果は炉床径 17ft6in の高炉では、コークスは瞬時には燃え

ず、その燃焼速度は僅か 140lb/ft²h という証明にはならなかったが、こういったアメリカでのコークス品質についての論争が発端の一つとなつて、Midland Cork Research Committee が NFISM (鉄鋼省のエネルギー経済部) により設立された。この研究所では、アメリカの実験が確認され、コークス粒度が大きく酸素含有量が零になる吹込口からの距離を左右することが確認されたが、顕著な成果として、「コークスの燃焼帯の最高温度と平均温度が高ければコークスの反応性が減少する。その理由はコークスが最初は燃えて CO₂ となり、その後で吸熱反応でゆっくりと CO に還元されるためである」ことを発見したことであろう。この装置では、塊コークスの CO₂ 反応性も測定可能であり、一般に酸素との反応性が大であれば、CO₂ との反応性も大きいので、燃焼性が大で低 CO₂ 反応性のコークスではできないことを示した。

そして羽口を高温に保持するために、低反応性の方が好まれたが、全般的な結論としては、高炉でのコークスの反応性はあまり重要でなく、通気性保持材としての機械的強度や磨耗強度の方が重要であるということになった。

1927年に炉床径 14ft6in、出銑量 300t/d の炉を用いての一連の実験結果が Kinney, Royster, Joseph らによって報告された¹⁸⁾。これによると、シャフト上方 1/3 のところまでは還元はほとんど進行しないが、羽口ーストックライン間の 2/3 までは 80% の還元率になる。CO₂ はその行程の中央部で発生する。

Imperial College の Bone 教授が 1927年に還元実験結果を報告した¹⁹⁾。それによると還元反応を次の 3 段階に分けて考えるもので、有用である。

- (i) $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ 11% の還元
- (ii) $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 6\text{FeO}$ 33% の還元
- (iii) $6\text{FeO} \longrightarrow 6\text{Fe}$ 100% の還元

彼の最も貴重な貢献と思われるのは 1938 年に発表した報告¹⁹⁾であり、窒素中に 34% の一酸化炭素と 2% 以下の水素または水を含むガスを用いての還元反応を論じたものである。

乾いた CO-N₂ ガス中で種々の温度で還元を行なったが、380 および 450℃ で Fe₂O₃ の還元反応を還元率約 12% まで (反応(i)) 行なったところ、炉内反応としてよく知られている炭素析出反応 (2CO = CO₂ + C) が併発した。550℃ では還元率約 33% で止まった (反応(ii))。しかし、550℃ で 2% の H₂ の存在下では、反応(ii)が完了すると炭素析出反応が主になり、還元率はさらに 66%、即ち反応(ii)と(iii)

の中間段階に達する。650°C では、炭素析出反応が主反応になる前に還元率は100%近くまでになる。この時 H_2 が2% 存在すると、炭素析出反応が還元率50%の頃明白になり、還元は早く完了する。同様なことが750, 850°C で観察されたが、この還元速度は高温ほど小さくなった。これより「700°C 付近では、鉱石中に析出した炭素と Fe_xO_y との反応がガス中のCOによる還元よりも多くなる」という注目すべき結論が出された。

1928, 1931年に NFISM の E. C. Evans らが発表した論文²⁰⁾²¹⁾は、アメリカの影響を強くうけており、220の高炉操業解析から、炉内での接触時間の重要性を強調している。そして、外部への熱損失は炉床径に逆比例するといっている。

1928年の論文では、「ソリューションロス」(羽口で燃焼する炭素を除いたものと定義した)は、全ての炉について銑鉄当たり約330lbと一定と仮定したが、これはドイツ高炉委員会から「羽口燃焼以外の炭素は、トーマス銑で装入炭素の25%, 173基のドイツ高

炉実績は約20%である」と反論された。そのため1931年の報文では、炉床単位面積当たりの羽口先燃焼炭素を用いている。

6. 熱収支計算の際に生じる誤差の一般的要因

もう一つの論点は、高炉の外部への熱損失であった。Midland コークス研究委員会の D. F. Marshall らは Chapeltown 高炉での粉コークス除去の影響を15週間も研究していたので、この高炉について熱損失の測定を行なった。続いて Parkgate, Appleby Fordingham, Workington の各高炉の外部への熱損失の測定に2年を費した²²⁾。これらは Bell が1869年に測定以来初めての直接測定であったが、熱損失は予想以上に小さいことを教えてくれた。しかし、これらの結果は、鉄1ポンド当たりの熱量で表示されているので、他の高炉に適用するのは難しい。筆者は Marshall らの5つデータを高炉の頭熱ベースに再計算し次式を得た (Fig. 3 参照)。

$$E = 1.15 + 2620P$$

Fig. 3 External heat losses of blast furnaces

E は、熱損失で燃料の炭素と熱風の頭熱を100とした(%)。 P は1週間の銑鉄生産量

高炉の熱収支の一般的誤差要因は、コークス中の炭素含有量と発熱量の計算であろう。

7. コークス中の炭素

Bell の時代は、良質の Durham 炭からのビーハ

イブ炉コークスを用いていたが、そのコークスは灰分、硫黄揮発分、水分の含有量が少ないので、炉頂ガス分析から銑鉄20部当たりの炭素量を計算するのに、「コークス中の灰、水分などの7.5%を加えた」ということが可能であった。アメリカの高炉技術者達は、コークス中の炭素は、工業分析値の「固定炭素」に相

当すると考えたが²³⁾、この考え方は部分的に混乱がある。灰分と揮発分は無水ベースで湿分は到着ベースで表示されることにある。Grüner はさらに硫黄分を差し引き、固定炭素=100-(W+A+V+S)とした。一方イギリスで用いている方法も混乱している。例えば、Leckie と Waring は、1961年にコークス湿分4、灰分10、硫黄1として炭素=100-(4+10+1)=85と計算した²⁴⁾。しかし正確な量は81.5であり、3.5も高過ぎ、現在の高炉だと熱損失5%にも相当する。正しい使い方としては、石炭中の固定炭素=100-(W+A+V)であり同じベースで算出する。石炭は空気乾燥ベースが用いられるのが普通であるが、コークスは、湿分は到着ベースで灰分、揮発分、元素分析は無水ベースが用いられている。コークス中の炭素はFC-(N+S)と考えるのが妥当であろう。工業分析値しかない場合は、FCを到着ベースに換算し(N+S)を差し引くが、Nが分からない場合、英国コークスには1.25を用いるとよい。通常の高炉の場合、この方法によると“炭素”は2~3.5程度高くなる。Yorkshire コークスの分析例を Table 2に示す。

Table 2 Mean composition of typical South Yorkshire coke

Constituent	Dry, ash free	Dry	As received
Carbon, C	95.85	87.66	84.92
Hydrogen, H	0.75	0.695	0.67
Nitrogen, N	1.35	1.145	1.11
Sulphur, S	1.40	1.28	1.24
Oxygen, O	0.75	0.69	0.67
Ash, A	—	8.53	8.26
Moisture, W	—	—	3.13
Total	100.00	100.00	100.00
Moisture, W	—	—	3.13
Volatile, V	1.50	1.38	1.33
Ash, A	—	8.53	8.26
Fixed carbon, FC	98.50	90.09	87.28
Total	100.00	100.00	100.00
'Carbon' =FC-(S+N)	95.85	87.67	85.03
FC-C	2.65	2.42	2.36

8. コークス中炭素の発熱量

コークス中の炭素の発熱量として、Bell は 8,000

kcal/kg を用いたが、他に 8,080, 8,100, 8,137kcal/kg が報告されているが、これは木炭の炭素の発熱量である。アメリカ鉱山局はβグラファイトの発熱量7,853kcal/kg を用いているが、Midland コークス研究所のデータ²⁵⁾が最も信頼性が高く、コークスが一酸化炭素になる場合 2,315kcal/kg、炭酸ガスになる場合 7,930kcal/kg である。以下はこの値を用いている。

9. Howland の直接還元 (ソリューションロス) の計算

Howland は“ソリューションロス”という用語は使わなかったが、羽口で焼失する炭素と炉頂ガス中の炭素(石灰石から発生する炭素および銑鉄中の炭素を補正したもの)を計算し、その差を「直接還元」と考えた。Howland 以後の報告者は Howland の計算方法を用い、羽口で消耗する炭素と使用したコークス中の炭素との差を“ソリューションロス”と呼んだ。Evance と Bailey は、「しかしながら、この値は2つの相反する反応—すなわち炭酸ガスによるソリューションでガス化する炭素および鉱石に析出する炭素—によって制御される。」と述べている²⁶⁾。Franchot は「ソリューションロスは空気以外の物質によりガス化される炭素に限定して良い」とし、次の2つの反応の総計により説明した²⁶⁾。

この場合(i)のOは鉱石中の酸素である。

Howland の式の欠点は熱風中の湿分を無視していることである²⁷⁾。一例を示すと Howland の炉では直接還元により消耗する炭素は 201.5lb とされているが、7.5g/ft³の水分があったとすれば直接還元炭素は 126.0lb になる。

Evans らが指摘するように Howland の式は

$$\text{羽口で消耗する炭素} = C \times N \times 40.06 / (CO_2 + CO \times 75.8)$$

ここでC=コークス中の固定炭素-石灰石中の炭素-銑鉄中の炭素-ダスト中の炭素
=炉頂ガス中の炭素/銑鉄 1t

CO₂, CO, N は炉頂ガス中の容量%

しかしながら Howland の式には他の2つの誤差源がある。それは(1)固定炭素がコークス中の炭素を表すとしていること、(2)N₂100の重量をCOと同じく75.8としていることである。以上3つの誤差源により Howland の式は羽口の上方で消耗する炭素として100lbに達する誤差を生ずることがある。

この高炉炉内反応を扱った章を終るにあたり、われわれは、熱化学の原理からそれらの反応を詳細に検討する前に全般的に見直して見たい。高炉の熱収支には還元が CO あるいは C で起こっていても関係ないという考え方や、高炉内の全反応は、炉頂ガス組成と反応熱と装入原料中の炭素を計算することにより説明できる考え方は正しく、いずれも Bell が提案したもので彼は十分にその責を果した。しかし Bell の考えた「ソリューション」は拡大解釈され、多くの混乱をひき起こした。

Brassert, Howland, Johnson らの羽口先でコークスと酸素が急速に反応し、生成した CO₂ はコークスとゆっくり反応するという概念は間違いである。また Koppers の塊コークスの反応性は実験室の微細粒状コークスの反応性試験で測定できるという主張も誤りである。

アメリカの Howland は「Grüner の理想論」の反証に重要な役割を果たした。Grüner の説は、1900 年の Chemical Principles of Blastfurnace Phenomena に述べているが、「高炉内で燃える炭素は全て羽口に達して燃え CO になる。羽口上方での全ての酸化物の還元はこの CO と CO₂ の平衡状態によって左右される。」である。これに対し Richards が 1907 年に反論を試み、Howland の賛同を得たのである。Richards は、コークス比の低い高炉では、必ず直接還元が次のように起こると説明した。

間接還元： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO} + 3\text{CO}_2$

直接還元： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO} + \text{CO}_2$

この間接・直接還元という表現は考え方の混乱をひき起し、Evans らの努力によっても解決し得なかった。Bell の最初の考え方を評価し、拡張する代わりに、Evans らは Howland の羽口上方で消耗するコークス中の炭素の一部は「ソリューションロス」であるとする Franchot の定義を受け入れ、Bell の「ソリューション」の誤を存続させた。これらの高炉の反応についての議論の誤を是正するには、熱化学の原理についての Bell の初期の正しい考え方にもどり、その拡張を考慮する以外にないであろう。

第 2 部 熱化学の原理にもとづく高炉内の反応

「ソリューションロス」が長い間あまり明確にならぬままに放置された理由の一つに高炉技術者達が使用している鉱石の部分的な分析のみで、完全な分析作業をしなかったことがあげられる。すなわち鉱石中の鉄、リン、マンガン、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO と

水分の分析のみで、いわゆる結合水は無視されている。これは Lorraine や Northamptonshire らの鉱石によっては 16% にも達する。

結合水の遊離する段階は炭素の析出反応が起こる温度以上の高温で結合水が遊離し始める。その結果細粉化された活性の高い炭素との間で水性ガス反応が進行していわゆる「ソリューションロス」の反応も進む。

同一炉の異なる高さにおける気体および固体の最も信頼し得る一連の分析は 1935～36 年に Appleby-Frodingham 1 号炉を用いて Imperial College の研究チームが行なったものであろう²⁹⁾。その結果を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 には、異なる高さでの C, CO, O₂, CO₂ の平均値と温度を図示している。まず、ガス中の炭素量は、朝顔部で急増するが、これは鉱石の最終還元と SiO₂, MnO, P₂O₅ の還元で C が CO になるものと考えられる。シャフト下部では少し減少するが、シャフト上部に行くとガス中炭素は朝顔部よりも高くなる。ガスの流れる方向でガス中の炭素が減少することは、炭素析出反応を意味し、増加はその回復を意味している。

次に酸素であるが傾向は炭素と同じである。CO と CO₂ の線は、G レベルより下では、おおよそ実像と鏡面像の関係にある。しかし、シャフト上部では還元反応が進行するため、CO₂ は増加するが CO は水性ガス反応と造滓剤の熱分解 CO₂ が CO になるため減少しない。点線で示した部分は、CO のこれらの新しい供給源がなかった場合の CO₂ の鏡面像を示す。この実験の著しい成果は、造滓剤からの CO₂ の生成速度が遅いため、大部分のその CO₂ は高温部で放出され、そこで CO に還元されることがわかったことである。

もう一つの成果は、鉱石層に析出カーボンの増加があることがわかったことである。即ち、コークス中の全炭素量を C とすると (C-0.88C) に修正すべきである。朝顔部ではまだ 12% が未還元で残っているが、金属鉄は J レベルで既に認められる。高炉の水素と酸素バランスから炭素の挙動を示すのも参考になろう。Appleby-Frodingham 炉, Mesabi 鉱石を用いた南シカゴ炉 (1940) および大部分が焼結鉱であるが赤鉄鉱を用いた福山 1 号炉 (1968) についての炭素、水素、酸素の物質収支を計算した。なお結合水は、AF 炉は鉄鉄 20 部当たり 7 部、シカゴ炉は約 2 部、福山炉は零に近く無視できる。

羽口で燃える炭素量は熱風量に依存する。炉頂ガス中の炭素の計算値と実測値の一致はあまり意味はな

Fig. 4 Average C, O₂, CO₂, CO and temperatures at different planes A-F No. 1 furnace, 1935—6

く、水素と酸素の炉頂ガス中の量と全供給量との差の方が意味がある。即ち、水素の物質収支を求めるにはコークス中の水素、熱風中の湿分と結合水に由来する水素を知らねばならない。これらの全供給水素から炉頂ガス水素を引いた量が炉内で燃えて水になった水素である。同様なことが酸素にもいえる。炉頂ガス分析値は無水ベースなので検出されないのである。

結合水 3 部が炭素 2 部をガス化するので、Appleby Frodingham 炉の羽口上部で燃える炭素は全て結合水との水性ガス反応によると考えられる。シカゴ炉では羽口上部で 2.09 部の炭素が燃えるが、そのうち 1.18 部が結合水との反応によると思われる、0.91 部のみが「その他の反応」に使われる。福山炉では、2.81 部の炭素が羽口上部で燃焼するが、結合水がないため「その他の反応」に使われる。その他の反応については後で触れる。この A-F 1 号炉、シカゴ炉、福山 1 号炉の熱収支を計算したが、前 2 基の高炉の場合、結合水によるかなりの熱吸収を考慮すると収支が一致することは、この結合水の水性ガス反応が重要であることを支持している。E. C. Evans らの記録²⁰⁾²¹⁾の中で Mesabi 鉱石を用いたいくつかの高炉の炉頂ガスの水素含有量が異常に高いことも付記しておく。

上記の実例から Mesabi 鉱石を用いた Howland の 26 の高炉では羽口の上部で燃える炭素の大部分は水性ガス反応で失われたと考えられる。残りの炭素の使われ方については高炉反応で異なる反応温度での Gi-

bbs の生成自由エネルギーの直線関係から容易に理解される。 Fe_xO_y の CO, C と H の間の反応の生成自由エネルギーは各温度の係数 K の対数表示形の関数で示され、可逆反応においては逆 V 字型の 2 本の直線で示される。この V の先端は反応方向が逆転する温度を示す。この形の表示法は冶金学でよく用いられているが Richardson と Jeffes が鉄と鋼の反応において説明したものを Fig. 5 に示した³³⁾。これは 1 気圧で酸素 1 分子についての生成の自由エネルギー ΔG を異なる温度で示したものである。

高炉内の酸素と反応する元素についてこの直線は Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO の酸化物の生成の自由エネルギー ΔG の直線とほぼ平行である。しかし FeO の直線の傾きは小さく、 Fe_3O_4 と FeO の ΔG の値は 560°C で同じである。一般に生成自由エネルギーの小さい反応は生成自由エネルギーの大きい反応に優先して進む。 $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の線は 1600°C 以下で他の大部分の酸化物の線と交わる。例えば $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ の線と 335°C で交わるので、この温度では、C, CO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の成分組成は平衡なので $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元はこれより高温で進行する。同様に $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ は 675°C 以上で、 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ は 720°C 以上で起こることがわかる。一方高炉の最高温度例えば 1,600°C では CO または炭素による Al_2O_3 , MgO , CaO の還元は進行しないが、 SiO_2 , MnO , P_2O_5 の還元は進行する。

高炉での反応の生成自由エネルギーの表し方としては、CO を 1g 分子だけ生成する反応を Fig. 6 に、1g 分子の炭素（または水素）との反応を Fig. 7 に示した。よく知られているブードアール反応の $\text{CO} = 1/2\text{CO}_2 + 1/2\text{C}$ は 650°C で逆転し、水性ガス反応 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ も大体同じ位の温度で逆転する。他の可逆反応

$3\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ は 550°C で逆転する。

Fe_2O_3 の FeO への還元反応は非常に低温で始まり、この反応線は 420°C で $2\text{CO} = \text{CO}_2 + 1/2\text{C}$ の線と交わる。後者の反応が酸化鉄の還元には水素または水の存在下で優先して進行するときにはさらに最初の鉄還元反応の線は $3\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ の反応線と交わり、この反応は 250°C 以上では酸化鉄の還元に優先して進行する。今日では Bell の考えた反応よりもこの再酸化反応および $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が還元の限界になると考えられている。

550°C 以上では Fe_2O_3 と CO の反応は C との反応に置き代わり、700°C では $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ が主反応となる。

650°C 以上で $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ の反応による炭素の析出反応が逆転するとコークスを使用する高炉では細粉の形となり鉱石の塊の中に滲入した炭素による鉱石の還元が主反応となる。Fig. 7 は細粉化された炭素を生成する 2 つの反応を示している。その一つは 650°C 以下で進行する $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ による炭素の析出であり、他は 650°C 以上での $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ で示される水性ガス反応の逆反応（適当な量の水素濃度が必要）である。Fig. 8 は $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が容易に進行することを示す。木炭高炉では還元反応の大部分は木炭中の炭素ではなく水素により進行していると思われる。このことが木炭炉の有効容積が小さい主な理由である。もう一つの反応即ち $2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$ は他のどの Fe_xO_y と C の還元反応よりも自由エネルギーが小さく、1000°C 以上では他の還元反

Fig. 5 free energy of formation ΔG° , pCO_2 for oxides in a blast furnace

応に先行して進む。高温であるのでこの反応で生成する CO_2 は塊状コークス中の炭素と反応し、福山 1 号炉では羽口上方で燃える燃料の 1/3 以上がこの反応と思われる。朝顔部でこの反応は起こっている。シカゴ高炉の羽口上で燃焼する炭素 0.91 部は、この塊状コークスと CO_2 との反応であり結合水は関与してないと考えられる。

有効容積の異なる高炉の生産性を Fig. 8 に示す。この図は、1709 年の Abraham Darby の Coalbrookdale の第 1 高炉から日産 1 万 t を超える、現在世界記録を持つ福山第 4 号高炉までの全ての高炉を一つの対数表示線で示し得ている。この図から明らかなように、同一有効容積では、コークス高炉よりも木炭高炉の方が生産性が高い。また、反応性の高いハースコークスを装入した初期のコークス高炉は、オープンコークス高炉の線の左側に存在する。1899 年から 1954 年の

Fig. 6 Free energy of formation ΔG , $p\text{CO}$, for reduction reactions in a blast furnace

Fig. 7 Free energy of formation ΔG , $p\text{C}$, for reduction reactions in a blast furnace

Fig. 8 Relationship of weekly production of pig iron (P) to effective volume (C) of furnaces using charcoal hearth, coke and oven coke

Appleby-Frodingham 高炉のすべては、このハースコークス線上にある。1 週間の銑鉄生産量を P とし、羽口からストックラインまでの有効容積* を C とすると、 $P=C^2/K$ の関係がコークス高炉について成立つ。古いコークス高炉はこの線からはずれているものもあるが、1950 年代以降の高炉はこの線上に近くなる。

第一部では低反応性コークスは内容積の大きな高炉を必要とするという結論であったが、これは、高炉をより経済的に操業するためには、特に低温域である反応を進行させるために接触時間を長くする必要性に起因しているものと思われる。高炉内での時間を表わすのにストックラインの降下速度を昔は用いていたが、Rice がガスの滞留時間を提案した²³⁾。これの方がより実用的である。炉内の滞留時間、即ち接触時間 (t) を次式で表わした。

$$t(\text{sec}) = keV/C$$

C は炉の有効容積、 V は 750°C、1.5 気圧の 1 秒間の送風量、 e は空隙率である。この式は次のように変形される。

$$V = \frac{1}{k} \cdot \frac{tC}{e}$$

近代高炉では、ガスの滞留時間は、僅か 2~3 秒台

* 例えば福山 4BF の内容積は 148,216ft³ であるが有効容積では 114,660ft³ になる。

Table 3 Carbon hydrogen and oxygen balances for three furnaces

CARBON		HYDROGEN		OXYGEN	
I. Appleby-Frodingham No. 1, 1934-5					
Burned by dry blast	20.265	From coke	0.1810	From dry blast	27.02
Burned by H ₂ O in blast	0.727	From H ₂ O in blast	0.1209	From H ₂ O in blast	0.9696
Burned above tuyeres	2.06	= 3.09 ² comb. H ₂ O	0.3433	From 3.09 comb. w.	2.747
Total	23.05	Total	0.6452	From CO ₂ in flux	6.92
Carbon in coke	23.05	Found in top gas	0.4011	From Fe _x O _y	7.35
C in flux	2.60	Burned to H ₂ O	0.2441	From coke	0.18
	25.65	(H ₂ O 2.2)		Total	45.19
C remaining in PI	0.79			Found in top	41.30
C in top gas	24.86			Lost as H ₂ O	3.89
C found in top gas	24.84			(H ₂ O 4.37)	
II. Chicago, Ill., 1940					
Burned, dry blast	10.81	From coke	0.0991	From dry blast	13.10
Burned, H ₂ O in blast	0.15	From H ₂ O, blast	0.0255	From H ₂ O in blast	0.204
Burned above tuyeres	2.09*	From 1.77 comb. H ₂ O	0.1966	From combined W.	1.57
Total	13.05		0.3212	From CO ₂ in flux	1.91
Carbon in coke	13.05	Found in top gas	0.1491	From Fe _x O _y	8.01
C in flux	0.72	Burned to H ₂ O	0.1721	From coke	0.02
	13.77	(H ₂ O 1.55)		Total	24.81
C remaining in PI	0.91			Found, top gas	23.55
C in top gas	12.86			Lost as H ₂ O	1.26
C found in top gas	12.86			(H ₂ O 1.42)	
III. Fukuyama No. 1, Japan 1967-8					
Burned, dry blast	4.642	From coke	0.0575	From dry air	6.190
Burned, by H ₂ O, blast	0.369	From tar oil	0.0468	From H ₂ O, blast	0.493
Burned above tuyeres	2.813	From H ₂ O, blast	0.0619	From combined w.	nil
Total	7.824	Total	0.1662	From flux	nil
Carbon in coke	7.278	Found in top gas	0.1032	From Fe _x O _y	7.878
C in tar oil	0.546	Burned to water	0.0619	From coke, tar oil	0.06
C in flux	nil	(H ₂ O 0.56)		Total	14.621
Total	7.824			Found, top gas	14.00
C remaining in PI	0.687			Lost as water	0.62
C in top gas	7.137			(H ₂ O 0.72)	
C found in top gas	7.139				

* 1.18C by combined H₂O

0.91C by other means

である。数年前に私は充填層のレイノルズ数の求め方を報告した³⁴⁾。これによると、高炉内のレイノルズ数は800万というオーダーであった。この時の通気抵抗係数の式を簡略化すると、高炉内のコークス層の通気抵抗 (R) は

$$R = 300e/v^2(1-e)$$

となる。 v は充填層のガスの平均流速、 $(1-e)$ は粒子の実効容積である。

$v = V/e$ であるので、Rice の式から R は

$$R = \frac{k_1 e^2}{V_2} \cdot \frac{e}{1-e}$$

のように書き直せる。また $V = tC/ke$ なので、

$$R = \frac{k_2 e^3}{t^2 C^3} \cdot \frac{e}{1-e}$$

あるいは $C^2 = k_2 e^4 / R t^2 (1-e)$

となる。Fig. 9 から $P = C^2/K$ または $K = C^2/P$ なので、

$$K = k_2 e^4 / P R t^2 (1-e)$$

となり、Fig. 8 の定数 K は、 e 、 P 、 R 、 t^2 の4成分の比である。

結 論

高炉内の炭素のガス化の主反応は羽口での塊状コー

クス中の炭素 (Ce) から一酸化炭素が生成される反応である。この反応は Midland コークス研究委員会での研究から次の 2 段階になることが知られた。

一酸化炭素の一部はシャフトの頂部近くで析出炭素 (Cd) となる。

結合水が多い Mesabi 鉱石をそのまま用いる炉では、この結合水が 380℃ 以上で分離してくる。650℃ では

はその ΔG は 0 であり、結合水は析出炭素をガス化する。羽口の上方でガス化する炭素の少なくとも半分はこの反応によると考えられる。Lorraine 鉱のように Mesabi 鉱石よりも結合水の多い銘柄では羽口上方でガス化する炭素のすべてが(4)による析出炭素のガス化によると考えられる。

結合水を全く含まない赤鉄鉱あるいは焼結鉱の場合は析出炭素のガス化反応(4)は進まずに析出炭素を生成するもう一つの反応(5)が進行する。

この反応は 685℃ 以上で進行する。1,000℃ 以上の高温では、

の反応が起こり生じた CO_2 はこの温度では塊コークス炭素とあるいは析出炭素とが反応する。反応(6)は次の反応(7)に比して ΔG の値が小さいので

反応(7)よりも優先的に進行する。福山 1 号炉のガス化炭素は、反応(6)により生じた CO_2 が反応(2)によってガス化していると考えられる。反応(7)と(2)は反応(5)に左右される。反応(5)の進行には適当な水素濃度が必要であり、福山高炉では顕著に進行し、シカゴ炉では部分的に反応(5)が進行し、A-F 高炉では高炉ガス中の水素濃度がこの中では最小であるので、ほとんど進行してないと思われる。反応(5)は、高温送風あるいは油やタール吹込みの場合に促進されるであろう。

この 3 高炉の場合、反応(6)からの CO_2 が塊コークス (Ce) と反応できるけれども、羽口上部での炭素がガス化する反応すべてに析出炭素が関与している。

この反応(8)は 580℃ 以上では進行し得ないので、反応(7)は 650℃ 以上の温度では、 Fe_xO_y から Fe への最終還元に関係する。同様に析出炭素は、 SiO_2 、 P_2O_5

と MnO の Si, P, Mn への還元さらには CaS の還元にも重要な役割を占めている。

Bell の副産物回収炉コークスのソリューションは、ビーハイブコークスよりもその燃料効率を悪くするという概念は、Samuelson が反証したが、このソリューションの概念は、Howland の「直接還元」および Franchot の羽口上で燃える炭素は「ソリューションロス」であるという主張に受け継がれた。

コークス中の反応性 (Specific Reactivity) は高炉にとって重要な因子ではない。何故なら、250 年間の高炉設計の進歩の中で、燃料の有効反応性の低下は、高炉の有効容積の増加で十分に補って来れたからである。高炉の有効容積は重要な意味を持ち、炉内でのガス接触時間を決定し、他の条件が適当であれば、単位時間当たりの出鉄量に関係する。

高炉ガス中の水素は、今までに考えられていた以上に重要な意味を持ち、恐らく、木炭およびハースコークスを用いる高炉の経済性には重要な因子であろう。

Bell の高炉の熱収支論の要点は正しい熱化学の原理の上に築かれたものである。彼の誤ったソリューションに関する概念を忘れ、彼の基本的な論理に戻り、さらに近代的熱化学的手法を用いてその理論を拡張することが可能である。塊コークスの酸素または炭酸ガスとの反応は、炉床および朝顔部でのみ起こり、細かく分散した炭素の結合水や FeO との反応が従来知られた以上に重要であることを認識することが、水素の還元剤としての役割をより明確化する。またハースコークや木炭を使用する高炉および油を吹込む近代高炉における水素の重要性についても説明した。Bell のソリューションの概念を除いた熱収支の理論の上に、これら上記のことを加えると、高炉内反応についての新しい学説となる。

直接還元、間接還元、ソリューションロス反応性燃焼性などの技術用語は高炉反応を理解する上で混乱を招くので、高炉関係者は使用しない方がよい。種々の温度において異なる反応の生成の自由エネルギーは炉内の種々の部分における生起し得る反応の有益な指針となり、平衡定数曲線の作成に使用できよう。使用した燃料の水素および炭素の含有量およびコークス中の炭素の発熱量の正確な値を使用しての熱収支の解析、および外部への熱損失の正確な値は以前のどの方法よりも一層精度の高い熱収支を与えよう。

Bell の副産物回収炉コークスの炭酸ガスによる「ソリューション」の考え方は不運なものであり、多くの理論の誤りのもととなった。しかし彼の高炉の熱収支

の基本的な理論は正しい。彼は他の誰よりも高炉反応に多くの知見をもたらした。そして彼の名前とその業績は高炉作業の全関係者によって讃えられるべきである。

この論文は下村明氏のご好意により、燃料協会が翻訳したものです。

文 献

- 1) I. L. Bell, Chemical Phenomena of Iron Smelting 1872
- 2) R. A. Mott, Triumphs in Iron and Steel, unpublished
- 3) I. L. Bell, Principles of the manufacture of Iron and Steel 1884, 24
- 4) A. Korevaar, Iron and Coal Trades Review, 1925, April 10, 8
- 5) W. A. Haven, The Manufacture of Pig Iron in America JISI, 1940
- 6) I. L. Bell, JISI, 1884, II, 510; 885, I, 57
- 7) B. Samuelson, JISI, 1887, I, 91
- 8) I. L. Bell, JISI, 1904
- 9) H. A. Brassert, Year-Book of the American Iron and Steel Inst., 1914, 67
- 10) H. P. Howland, Trans. Amer. Inst. Eng., 1916~17 LVI 339~64
- 11) J. E. Johnson, Jr. Principles, Operation and Products of the Blast Furnace, 1918
- 12) H. Koppers, Stahl U Eisen, 1921, 41, 1173, 1254
- 13) G. StG. Pevott and S. P. Kinney, Proc. Eng. Soc. W Penn, 1924, 39, 351
- 14) Shermann & Blizard, Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1923
- 15) Kreisinger, Ovitz & Augustine, US Bur. of Mines, Tech. Pap., 137, 1916
- 16) J. Hiles & R. A. Mott, The Mode of Combustion of Coke, Fuel, 1944, 23, 154~71
- 17) R. A. Mott & R. V. Wheeler, The Quality of Coke. 1939 Fig. 31
- 18) S. P. Kinney, P. H. Royster & T. L. Joseph, US Bur. Mines TP, 391, 1927
- 19) W. A. Bone, H. L. Saunders et al., JISI, 1927, I, 127, 1930, I, 35; 1934, I, 33, 47; 1938, I, 85
- 20) E. C. Evans & H. J. Bailey, JISI, 1928, I, 53~144
- 21) E. C. Evans, L. Reeve & M. A. Vernon, JISI, 1936, I, 95~181
- 22) D. F. Marshall JISI, 1933, I, 127~51; 1935, I, 59~90
- 23) Coke Evaluation Project, Contribution to the Metallurgy of Iron and Steel, No. 43 Amer. Iron Steel Inst., 1949
- 24) A. H. Leckie & F. L. Waring, J. Inst. Fuel 34, 414 (1961)
- 25) BCRA Midland Coke Res. Stat. Prog. Rep., No. 12, 1953
- 26) R. Franchot, The Blast Furnace Theory, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Pap., No. 170, 1929
- 27) W. W. Hollings, JISI, 1926, I, 285
- 28) F. Clements, Blast Furnace Practice I, 1929
- 29) Iron Steel Inst. Special Rep., No. 18, 1937
- 30) S. Glasstone, Text Book of Physical Chemistry, 2nd ed. 1946
- 31) H. M. Spiers, Technical Data on Fuel, 4th ed. 1935, 6th 1961
- 32) H. J. T. Ellingham, JSCI, 1944 63, 125
- 33) F. D. Richardson & J. H. D. Jeffes, JISI 1948, 160, 261
- 34) R. A. Mott, Some Aspects of Fluid Flow, Conference, Inst. of Physics, 1950