

還元性ガス吹込試験について

館 充

1. 緒 言

銑鉄のコスト中コークスの占める割合は、国によって多少の違いはあるが、ほとんど常に 40% であって極めて大きいから、コークス比を下げることは大きな意味もっている。また実際高炉製銑技術はこのことを一つの重要な目標として進歩してきたのであり、すでに 0.5 台を実現し得た今日でも、さらにいっそうこれを低下させることを狙っている。

しかしこれまでのこの方面での努力は、高炉燃料としてのコークスの持つ三つの側面、すなわち熱源、還元剤、通気性維持物質のうち、主として熱源としてのコークス消費量をできるだけ少なくする方向で行なわれてきた。またこの意味でのコークス所要量を少なくすることは、理論的にも実際的にも可能とみられている。ところが還元剤としてのコークスの所要量は、コークス比が下がってコークス単位量当たりの鉍石量が増すにつれて大きくなるはずである。なんとすれば高炉内でコークスの燃焼によって生成された CO が、鉍石の酸素を奪って CO₂ になる割合は、還元帯における $\text{Fe-O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ の平衡条件によって規定され、ある限度以上に大きくなり得ないからである。

そこから高炉を上昇するガスに、CO または H₂ のような還元剤を、外から添加すればよいのではないかという考えがでてくる。この提案は現在世界各国で検討、試験をうけており、ソ連ではすでに工業化されたと伝えられている。もっとも還元剤（炉内に入ってから還元剤に変わるものでよい）として何をとりかは、各国さまざまである。アメリカやソ連では豊富な天然ガス、ヨーロッパでは石油系燃料がとり上げられ、わが国では、製鉄所でコークス製造のさい必然的に生産されながら、重油消費量増加の傾向と純酸素上吹転炉の登場とによって、次第に用途を狭められつつあるコークス炉ガスが問題となっている。

2. 吹込みにあたって問題になる点

上述のような還元剤（ガス、液体および固体燃料たとえば微粉炭のようなものでもよい）を吹き込む場合に問題になるのは次の点である。

(1) 吹込位置と熱補償

吹込位置は吹き込まれた物質が還元能力をもつガスとして有効に使われうるところであればどこでもよい。た

とえばガス燃料をシャフト下部から吹き込むことはこれに該当する。しかしその場合ガス中の炭化水素や CO₂ はあらかじめ CO または CO と H₂ とに変成されるか、またはこれらの化学変化に必要な熱量を与えるほかに、吹き込まれる位置の温度まで、ガスを予熱せねばならない。ところが高炉のシャフトの温度は同一水平断面上で一律でないから予熱の仕方に困難がある上、吹き込まれる前のガス分布を乱さないようにしなければならない。こうした困難は還元剤を送風羽口から空気とともに吹き込むことによって、ほとんどすべて解消する。すなわちその場合には、熱補償は送風温度の上昇ないし送風の酸素富化によって行なうことができ、炭化水素、CO₂、H₂O、の CO と H₂ への分解も羽口直前で簡単に行なうことができる。ガス分布も大きく乱す恐れがない。

しかしこの場合もまったく問題がないわけではない。それは燃料と空気との十分な混合を確保して、しかも爆発の危険を防止し、また燃料が炉内へ入る前に燃焼して熱損失を大きくし、かつ羽口金物を損傷するようなことがないよう保証せねばならないからである。

(2) 吹込条件

次に上述の熱補償をどの程度に行なうか、また還元剤の添加に伴うガス量の変化をどう考えるかが問題である。このうち熱補償についてはさまざまな考え方はあるが、一応添加前後の羽口前温度（理論燃焼温度）を同じにすることを基準として考えておくことにする。

一般に炭化水素を多く含有する燃料は CO と H₂ とに分解した場合、ガス量がいちじるしく大きくなる。したがってもし高炉が還元剤添加前に限界送風量（炉内を上昇するガス量が多くなると、装入物の正常な降下を妨げるようになる。この意味でのガス量一送風量の限度）で操業していたとすれば、還元剤の添加は炉況を乱すことになる恐れがある。それゆえこの場合には送風の酸素富化によって、同一酸素量で生成ガス量が少なくなるようにしなければならない。

炭化水素はまたその C が CO に燃えるとき酸素をとるから、炉頂から装入されたコークスの燃焼速度はそれだけ遅くなる。一般に高炉はコークスの 1 回装入量を一定にして操業するから、コークスの燃焼速度の遅れは装入回数、したがって銑鉄生産速度の減少を招くことになる。（正確には還元剤の添加によって荷の重さが増せば、それだけ銑鉄生産速度は上がるから、これによる出銑量の増加を上述の理由による減少から差し引いたものが、

正味の減少となる)。それゆえ出銑量の減少を防ぐためには、酸素の供給速度を大きくする必要があるが、酸素富化はこの意味でも有利である。

すなわち酸素富化は、すべての炉にたいしてとはいわぬまでも、多くの炉にたいしては、還元剤の添加のために必要不可欠の条件である。

(3) H₂ の還元への利用率

吹込物質として問題になる多くの燃料は、炭化水素を多量に含有する。したがってこれから生成される H₂ が酸化鉄の還元にとどのくらい有効に使われるかが問題になる。もちろん実験的な規模での実験で H₂ が、とくに 800°C 以上の高温度で、CO よりはるかに強力な還元剤であることが知られている。しかし H₂ が高炉でどの程度還元に有効であるか、CO にくらべてどうかという点はかならずしも明確にされていない。わずかに送風への水蒸気の添加を大規模に実施しているソ連で、H₂ は 20~40% 還元に使われるが、この割合はその炉の炉況によって大きく変動するという結果を出しているにすぎない。

ところが H₂ の利用率いかんは炉の熱バランス、したがってコークス比の低下の程度に大きく影響するのである。それゆえこの問題の究明は還元剤吹込法の将来性、経済性を判断するための緊急な課題であり、1 トン試験炉での試験の目的もまさにこの点にあった。

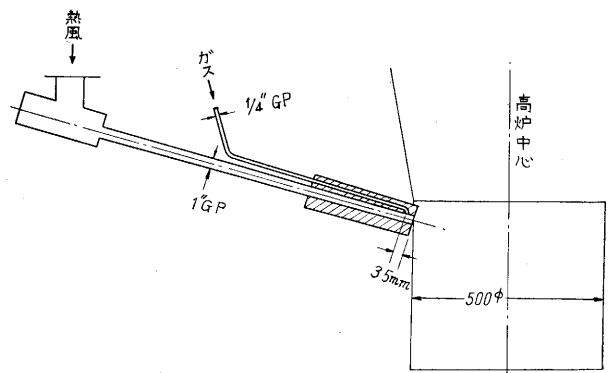
3. 試験の目的と方法

(1) 目的

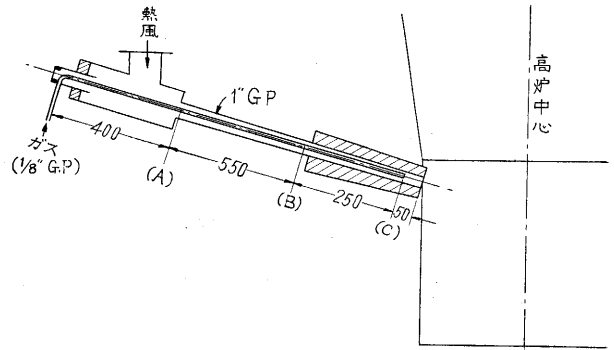
吹込物質として都市ガス(後に天然ガス)を選び、これを試験高炉の羽口から炉内に吹き込み、炉内での H₂ および CH₄ の挙動を調べ、CO による還元と H₂ による還元の割合を比較することを目的とした。コークス比の低下については、この炉の場合ガスの利用率が一般に悪い(炉頂ガス温度は大型炉の 200°C 前後にたいして 500°C、CO の還元を利用される割合は大型炉の 40~50% にたいして 10% 程度)ことからみて、かならずしも期待できないと予想した。

(2) 吹込位置

昭和 34 年 8 月の試験では第 1 図のように、羽口先端付近で上方から空気中にガスを吹き出すようにし、35 年 3~4 月の試験では第 2 図のように、羽口中心線上 A、B、C の位置からガスを吹き出して、これら 3 位置を比較し、結局 A 位置を採用した。第 1 図と第 2 図の位置、第 2 図の A、B、C を比較したのは、位置によってガスと空気との混合状態が変わり、混合不良の場合 CH₄ の分解が十分行なわれないのではないかと思ったからである。なお都市ガスはブースタで 0.2 kg/cm² に昇圧後ガ



第 1 図 昭和 34 年 8 月試験のガス吹込位置



第 2 図 昭和 35 年 3 月試験のガス吹込位置

ス環状管に送り、これから各羽口に分歧して羽口 4 本から同時に吹き込み、天然ガスは 150 kg/cm² のボンベから取り出すとき、いつたん 0.1 kg/cm² 以下に減圧して、都市ガス本管に送入し、以下都市ガスと同様にして羽口へ送った。

(3) 吹込条件

34 年 8 月の試験では都市ガスを主として酸素を富化しない普通送風に添加し、空気量一定のままガスを添加した場合と、ガス添加量に等しい空気量を減少させた場合とを比較した。熱補償はガスを 1,600°C に加熱する顕熱と CH₄ 1m³ あたり約 800 kcal の分解熱のみを考え、この熱量を送風温度の上昇に換算した。したがって送風温度の上昇余力 150°~200°C から、添加ガス量を最高 0.3 m³/min と概算し、実績によって熱補償程度を求めの方針をとった。

35 年 3~4 月の場合には、送風の O₂ 23% 程度までの酸素富化と 200°C までの送風温度の上昇を同時に行ない、理論燃焼温度が普通送風時のそれと等しくなるような最大ガス添加量を求め、このガス量における H₂、CH₄ の挙動を調べた。最大添加量は都市ガスで 0.4 m³/min、天然ガスで 0.15 m³/min と計算されたが、この量は羽口部での実送風温度と炉況によって調節することにした。ガス量をできるだけ多くしたのは、送風の水分による H₂ にたいし、吹込ガスのそれをなるべく多くする

第1表 都市ガス吹込試験の成績 (送風量を変えた場合)

装入物 Ore/ coke	送風			都市ガス			鉄成分%			鉍滓			炉頂ガス組成%			還元率%													
	量 Nm ³ / min	実送風 温度 °C	熱風圧水 mmAq	圧力 kg/ cm ²	組成%			C	Si	Mn	S	CaO/ SiO ₂	FeO %	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO										
					CO	CO ₂	H ₂													CH ₄									
基準操業	0.8	4.42	340	888	2.83	—	—	—	1.40	1.74	0.040	1.32	0.55	31.3	5.1	(1.2)	(1.4)	61.4	11.8	22.0	66.6								
ガス 0.1m ³ /min	0.8	4.18	410	865	3.12	0.099	8.9	3.2	20.9	30.2	20	(926)	513	(1.78)	58.4	4.20	1.07	1.66	0.038	1.30	0.53	31.3	4.6	2.9	(1.0)	35.9	10.2	22.3	57.7
ガス 0.15m ³ /min	0.8	4.14	480	864	3.49	0.197	0.144	8.9	3.4	21.1	27.1	20	881	1.89	58.0	4.14	1.19	1.71	0.039	1.31	0.60	31.3	4.2	3.0	(1.4)	47.4	9.5	36.2	50.0

注: 出水量, 出水量, 炉頂ガス分析値などの数値に疑問があるものには()をつけた。

第2表 都市ガス吹込試験の成績 (送風量一定の場合)

装入物 Ore/ coke	送風			都市ガス			鉄成分%			鉍滓			炉頂ガス組成%			還元率%													
	量 Nm ³ / min	実送風 温度 °C	熱風圧水 mmAq	圧力 kg/ cm ²	組成%			C	Si	Mn	S	CaO/ SiO ₂	FeO %	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO										
					CO	CO ₂	H ₂													CH ₄									
基準操業	0.825	4.16	360	1014	2.71	—	—	—	1.37	1.84	0.044	1.34	0.83	31.3	4.2	1.6	0.8	42.3	10.0	13.7	47.8								
ガス 0.1m ³ /min	0.825	4.16	431	865	3.11	0.197	0.100	9.5	3.2	20.0	25.7	20	917	1.83	59.5	4.21	1.20	1.72	0.044	1.27	0.85	32.0	4.1	2.2	0.8	45.4	8.9	26.5	47.0
ガス 0.15m ³ /min	0.825	4.16	446	990	3.28	0.196	0.158	10.2	3.2	21.0	24.8	11.8	896	1.87	51.4	3.75	1.12	1.39	0.077	1.22	1.02	31.3	4.5	3.9	0.6	23.9	10.2	17.1	54.5

第3表 都市ガス吹込試験の成績

月日	装入物			都市ガス			送風			都市ガス			鉄成分%			鉍滓			炉頂ガス組成%			還元率%											
	Ore/ coke	量 Nm ³ / min	実送風 温度 °C	熱風圧水 mmAq	圧力 kg/ cm ²	組成%			C	Si	Mn	S	CaO/ SiO ₂	FeO %	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO									
						CO	CO ₂	H ₂																	CH ₄								
3.30	0.855	78	3.71	1.58	0.100	22.9	574	1205	0.296	7.8	4.8	20.4	26.2	15	887	515	1.76	43.0	4.04	1.50	1.41	0.084	1.21	0.78	510	33.7	4.5	4.0	0	24.5	10.2	17.9	49.9
3.31	0.855	78	3.62	1.91	0.113	23.0	579	1184	0.294	8.1	4.7	20.3	27.1	15	893	513	1.75	57.6	4.06	1.23	1.59	0.073	1.13	0.77	523	34.1	4.2	4.3	0	26.3	9.2	21.1	45.8
4.1	0.846	79	3.66	1.00	0.115	22.9	577	1219	0.292	8.9	4.7	20.8	24.0	15	886	522	1.78	57.9	4.18	1.54	1.63	0.046	1.32	0.71	538	34.5	4.8	3.6	0	22.9	11.0	15.0	51.9
4.2	0.851	77	3.69	0.58	0.100	22.8	540	1131	0.291	9.1	4.8	21.4	24.6	15	856	518	1.80	59.6	4.24	1.51	1.70	0.053	1.34	0.49	513	34.6	3.1	3.3	0	20.7	6.3	12.7	31.1

第4表 天然ガス吹込試験の成績

装入物 Ore/ coke	送風			都市ガス			天然ガス			鉄成分%			鉍滓			炉頂ガス組成%			還元率%												
	Ore/ coke	量 Nm ³ / min	実送風 温度 °C	熱風圧水 mmAq	圧力 kg/ cm ²	組成%			C	Si	Mn	S	CaO/ SiO ₂	FeO %	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO							
						CO	CO ₂	H ₂																	CH ₄						
天然ガス 0.1m ³ /min	0.854	67	3.42	0.78	0.099	22.9	503	957	0.098	93.5	1.1	5.4	15	772	455	1.74	4.06	1.58	1.67	0.060	1.23	0.66	598	34.2	3.2	3.5	0	26.6	6.4	17.8	32.8
"	0.859	64	3.34	0.59	0.109	23.1	504	1093	0.149	91.0	0.6	8.5	15.2	696	433	1.84	4.16	1.54	1.62	0.071	1.21	0.76	576	33.1	3.3	3.6	0	47.4	6.7	48.3	37.1
"	0.859	66	3.31	1.13	0.140	23.6	549	1105	0.147	91.8	0.9	7.3	15	749	432	1.76	4.00	1.59	1.60	0.052	1.21	0.69	509	34.4	3.4	3.0	0	59.6	6.6	63.5	36.6

注: 熱風管よりの漏風のため, 送風量は減少している。

ためである。

4. 試験結果

(1) 普通送風にガスを添加した場合

第 1 表に添加ガス量に応じて送風量を減少させた場合第 2 表に送風量一定とした場合の成績を示した。ガス量が $0.15 \text{ m}^3/\text{min}$ までとなっているのは、試験の結果ガス $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$ 当たり実送風温度 70°C 以上の上昇を要することがわかったのに、送風電熱器の断線、送風系統での温度降下などのため、 100°C 程度しか上昇余力がなかったことによるものである。

いずれの場合にもガス添加により基準操業に比べて銑鉄の Si と Mn、鉍滓の塩基度が低下し、FeO が増加する傾向、すなわち冷える傾向を示しているが、送風量を減少させた第 1 表の場合には熱補償が十分に近かったためか、銑鉄の S は増加せず、Mn 還元率、コークス比などもほとんど変化していない。これにたいして第 2 表の場合にガス $0.15 \text{ m}^3/\text{min}$ で炉況が急激に下向きになっているのは、おそらく熱補償が不十分であったためであろう。

この表には CO と H_2 の、利用率と還元率を計算してある。CO 還元率は普通の方法で、 H_2 のそれは羽口前で生成されるいわゆる Bosh gas 中の、吹込ガスと送風水分からくる H_2 と、炉頂ガスの H_2 との差が還元に使われたものとして計算した。利用率も同様な考え方によるものである。しかしこの計算に当たっては、ガスをまったく吹きこまないときにも炉頂ガス中に CH_4 がかなりあり、また炉頂ガス中の H_2 が羽口から入った H_2 (および CH_4 , H_2O の H_2) より多いことがあるという事実を考慮するため、コークスの揮発分から H_2 と CH_4 が出るという仮定を立てている。しかしコークスの揮発分の成分については正確なデータがない上、炉頂ガスの分析値 (ヘンベルによって分析、CO, O_2 , CO_2 を吸収後、燃焼法によって H_2 , CH_4 を定量する。したがって CO の吸収不良はみかけ上 CH_4 の増加という結果を招く恐れがある) には疑問があるので、計算結果の絶対値はかならずしも信用できない。ただ一般に CO の利用率、還元率がそれぞれ 10%、50% 前後で、ガス添加により利用率が低下する傾向、これにたいして H_2 の利用率が常に CO の利用率よりはるかに大きい傾向はかなり顕著にでている。このことはこの試験の末期、炉頂ガスの分析値がかなり正確になったとみられた時期に送風の酸素を 22~23% に富化して、ガスを添加した短期間の成績にもみられたところである。ただしこの時期にもやはり炉頂ガス中に 1% 程度の CH_4 がでており、一方ガスを添加すると必ず羽口前面上方に黒く鉍滓が付着する特徴が認められたところから、あるいは吹込ガスが送風と十分混合しないため、 CH_4 が十分分解しない

のではないかという疑いももたれた。こうして吹込位置はガス分析法の問題とともに、35 年 3~4 月の試験で再検討をうけることになった。

(2) 酸素富化空気にガスを添加した場合

まず送風の O_2 を 23% に富化し、酸素量が基準送風量 (空気 $4 \text{ m}^3/\text{min}$) のときと等しくなるよう酸素富化空気量を減じ (計算では約 $3.6 \text{ m}^3/\text{min}$)、炉況に応じて送風温度 (羽口部実温度) を徐々に上げつつ、都市ガス量を 0.1, 0.2, 0.3, $0.4 \text{ m}^3/\text{min}$ と漸増増加する試験を第 2 図の A, B, C 各位置について行なった。この結果 A, B では成績に大差なく、C 位置でやや不良という傾向が認められたので、ガスと空気を最も確実に混合しうる位置として A 位置をとることにした。またこのさい実送風温度の上昇余力が 170°C 程度であり、この程度では都市ガス量は $0.3 \text{ m}^3/\text{min}$ に抑える必要があると判断されたので、以後はこれに統一することにした。第 3 表にその結果を示した。

これによると出銑、出滓成分、Mn 還元率などからみて成績は 3 月 30, 31, 4 月 1, 2 日とよくなっている。これは 3 月 30 日に送風の水分が 1.58% と上昇し、31 日にはさらに 1.91% と上がったため酸素量をやや増加してもまだ十分でなく、4 月 1 日に 1% に下がって十分となり、さらに 2 日 0.58% と下がると、酸素量をもとにもどし、送風温度をやや下げてもなお余裕があったという事情を反映しているものと思われる。すなわち熱補償はギリギリの状態であったのであり、羽口温度のわずかな変動が直ちに炉況に響いたのであろう。このことはガスの吹込みにあたって熱補償が微妙な影響を与えることを示している。しかしこの試験では炉況のいかんにかかわらず炉頂ガス中に CH_4 は認められなかった。これがガス分析法をヘンベルからガスクロマトグラフに変えたためであるかは明瞭でない。

CO と H_2 による還元率、利用率の計算法は前と同様であるが、この場合には空気のみならずガスを添加した場合と異なり、これらの数値とくに H_2 のそれが極めて安定し、 H_2 の利用率が常に CO のその約 2 倍になっていることが注目される。

ところが添加ガスを天然ガスに変えた時の成績 (第 4 表) をみると、やはり炉頂ガス中に CH_4 は認められないが、 H_2 の利用率と還元率はいちじるしく大きくなり、これに応じて CO のそれらが小さくなっていることがわかる。したがって一見天然ガスは都市ガスより還元剤としてすぐれているかの印象を与えるが、これは天然ガス $0.15 \text{ m}^3/\text{min}$ 添加の場合の CO による還元率と H_2 によるそれとの合計が 100% に近いことがあるのに、銑、滓成分などが冷え傾向を示すという事実と矛盾する。そこで都市ガス $0.3 \text{ m}^3/\text{min}$ 吹込みのときと天然ガス $0.15 \text{ m}^3/\text{min}$ 吹込みのときに、Bosh 中段、シャフト中

段から採取した炉内ガスの成分を、計算上の Bosh gas 成分 (それぞれ H₂ 6~7% を含むことになる) および 炉頂ガス成分と比べてみた。これによると Bosh 中段の試料の H₂ はほとんどすべての場合に計算値よりはなはだしく少なくなっており、その後シャフト中段にかけて一時 H₂ が高くなることもあっても、なお計算成分に比べてかなり少なくなっていた。そしてこうした傾向が CO についても認められるところから、吹込ガス中の H₂ (または CH₄ の H₂) が羽口前でいつたん H₂O まで完全燃焼した後、H₂O の H₂O+C \rightleftharpoons CO+H₂ による分解が完全には進行しないため、H₂ の一部またはかなりの部分がはじめから H₂O となったまま炉頂から逃げるのではないかと考えられるにいたった。もちろんこれには明確な根拠はないが、これによればガス、とくに天然ガスの添加に伴う装入回数の減小、すなわちコークスの燃焼速度の低下が、添加ガス中 CH₄ の C の燃焼のための送風中酸素の消費を考慮しても、了解できないほどいちじるしいという事実を説明することができる。また熱補償が不十分であったとみられる天然ガスの場合ほどこうした傾向がいちじるしいことも、H₂O+C \rightleftharpoons H₂+CO の反応が温度の影響を強くうけると考えれば了解できる。

それゆえ H₂O の分解が完全には進まないという仮定にたち、未分解程度を炉内ガス試料の分析値から推定してみると、天然ガス吹込時の H₂ 利用率も 20~30% と補正され都市ガスの場合と大差ないものになってくる。もしこのように考えることができれば、H₂ の利用率は常に 20~30% 程度と推定され、CO のそれ (10% 前後) の 2~3 倍とみることができる。

5. 考 察

この試験によれば高炉での H₂ の利用率は CO のそれより約 2~3 倍大きいということになるが、これが大型炉でも真実であるとは直ちには断定できない。なんとすれば 1 トン炉の炉頂温度は大型炉よりいちじるしく高く、H₂ による還元にとって有利な条件があると考えられるからである。しかし一方高炉の上部で H₂O+CO \rightleftharpoons H₂+CO の反応が、酸化鉄の触媒作用によって平衡に近づくことを考えれば、ガス中の H₂, H₂O, CO, CO₂ の分圧の間に、PH₂O/PH₂=K PCO₂/PCO の関係が成立し、H₂ が H₂O になる割合は CO が CO₂ になる割合に比例することが知られるから、CO の利用率が 1 トン炉にくらべてはるかに大きい大型炉では、H₂ の利用率もまた大きくなる可能性がある。すなわち小型炉にくらべて大型炉で K の値が小さくなる傾向と、PCO₂/PCO が大きくなる傾向が相殺されることが考えられ、したがって H₂ の利用率が 20~30% というこの試験の結論はかなり妥当性をもってくるのではないか。この意味で前述のソ連のデータ (H₂ の利用率 20—40%) と一致するのは偶然でないように思われる。(1960.8.8)

正 誤 表 (9 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
22	右	13	(13) 式	$\sigma = f(\bar{\epsilon}) = c\bar{\epsilon}^n$ と訂正	
26			筆者紹介	中村康治 工博 原 燃料公社	中村康治 日本原子力 研究所員

次 号 予 告 (11 月号)

研 究 解 説

- デンプン糖の色について 中村 亦夫・吉弘 芳郎
- 船体の静復原力の実測 渡辺 弥幸・石井 善一
- 試作した高速度型の深絞り試験機について 山田 嘉昭

海 外 事 情

- 光化学研究に関する海外視察記 藤森 栄二

研 究 速 報

- 軸対称成形における応力と歪の解析について(3) 山田 嘉昭
- 直流ポーラログラフによるニッケルの還元波について 高橋 武雄・白井ヒデ子
- 軸受の熱抵抗 橋 藤雄・長島 義悟
- 球形殻非対称曲げ理論の近似解 坪井 善勝・川股 重也