

特別講演

□学術功績賞受賞記念

非平衡状態を利用した革新的製鉄法と「たたら」

Innovative Ironmaking and “Tatara”
under Non-equilibrium State

永田和宏

Kazuhiro Nagata

東京工業大学 大学院理工学研究科
物質科学専攻 教授



*脚注に略歴

1 緒言

たたら製鉄は我国の伝統的な製鉄法である。木炭を燃焼させて砂鉄を還元し銑鉄を製造した。その銑鉄を脱炭して得た鋼は加工性や鍛接性、耐食性に優れており、日本刀はたたら製鉄で作った鋼でしか造れない。鉄と炭素だけからなる合金鋼の優秀な性質ばかりでなく、粉銑石から銑鉄を製造する方法としては世界で唯一の商用炉であった。たたら製鉄の特徴は、現行の高炉と比較すると、溶銑温度が200℃低い1350℃であり、羽口近傍の酸素分圧が4桁大きい 10^{-12} atm程度である。このため SiO_2 や MnO 、 TiO_2 は還元されないので不純物金属元素として銑鉄に入らない。リンや硫黄も高炉銑より1桁低い濃度である。さらに原料が粒径0.5 mm程度の粉銑石なので還元・吸炭速度は速く、砂鉄装入から銑鉄生成までが約40分である¹⁾。高炉では8時間かかるのでたたら製鉄はいわば高速製鉄である。このような素晴らしい鉄を製造するたたら製鉄であるが、燃料比は銑鉄1tあたり木炭4t程度である。また、炉の寿命は短く3日3晩の1操業毎に解体し造り直すので効率が非常に悪かった。燃料比は18世紀の西洋の木炭高炉と同等かもしくはたたら製鉄の方が優れていたが、明治期に入る頃には、西洋ではコークス高炉が操業されており、我国には廉価な銑鉄や鋼が輸入された。価格競争に敗れたたたら製鉄業者は困窮した。この窮状を救うため明治政府は明治17年に小花冬吉を翌年に黒田正暉を広島鉄山に派遣し、たたら製鉄法の改良を行わせた。彼らは炉高を1.2 mから約3 mにし、炉を耐火煉瓦で造った。これを角炉と呼んだ。原料は当初たたら銑を脱炭する大鍛冶工程から長年排出され放置されてきた大鍛冶滓（鉄滓）が使われた。角炉の技術は明治40年に山陰地方に導入され、たたら炉の炉底構造を継承し、砂鉄を原料とする操業を行った。この角

炉は昭和40年まで操業を続け、やすき鋼と呼ばれる刃物鋼や特殊鋼を製造した。一方、山陽地方に導入された炉は丸炉と呼ばれ、鉄滓の他、鉄銑石塊や砂鉄焼結銑が使われて次第に木炭高炉の形状に近づいて行った。

粉銑石は表面積が相対的に体積より大きいので、1粒子の反応時間を短縮することが可能である。また、炭材と銑石の接触状態も反応速度に影響する。さらに加熱方法、加熱速度も反応生成物であるガスの散逸速度に影響する。ここではたたら製鉄法の特徴を生かした低温・高酸素ポテンシャル・高速新製鉄法の可能性を述べる。

2 たたら製鉄とその特徴^{2,3)}

Fig.1に示すように、炉幅約1 m、炉長約3 m、炉高は1.2 mの箱型で、長辺の壁底部両側にそれぞれ20本ずつの羽口が対向させて設置してある。炉底を高温に保つためV型にし、粉銑の飛散を防止するため冷風を弱く吹いた。炉の高さは人力で送風する場合に圧損を考えると適切な高さである。羽口前の温度は1350℃で、酸素分圧は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Paであり酸化鉄は還元される。しかし、この条件では炭素活量は非常に小さく、一酸化炭素ガスからの浸炭はほとんどない。還元鉄粒は木炭との接触により炭素を吸収し、羽口上部で急速に溶解する。また、この酸素分圧下では TiO_2 を含む低融点のファイヤライト系スラグが生成するので、羽口から落下した溶銑粒はこのノロの中に入り、互いに溶着しながら炉下部に沈降する。鋤押し法では平均炭素濃度が1.5%程度と鋤押し法より低く、鋤と接触してオーステナイトを晶出し、炭素濃度の高い融液はノロと共に炉壁を溶解しながら炉底に流れる。炉の高さが低いと炉内酸素分圧が上がり還元条件を満たさなくなる。また、高いと酸素分圧が下がってノロ中の酸

* 昭和50年東工大で工学博士取得、51年ベネスエラ国立科学研究所主任研究員、53年東工大工学部金属工学科技官、助手、59年助教授、61年MIT客員助教授、平成4年東工大工学部教授、10年同大学院理工学研究科教授、現在に至る。

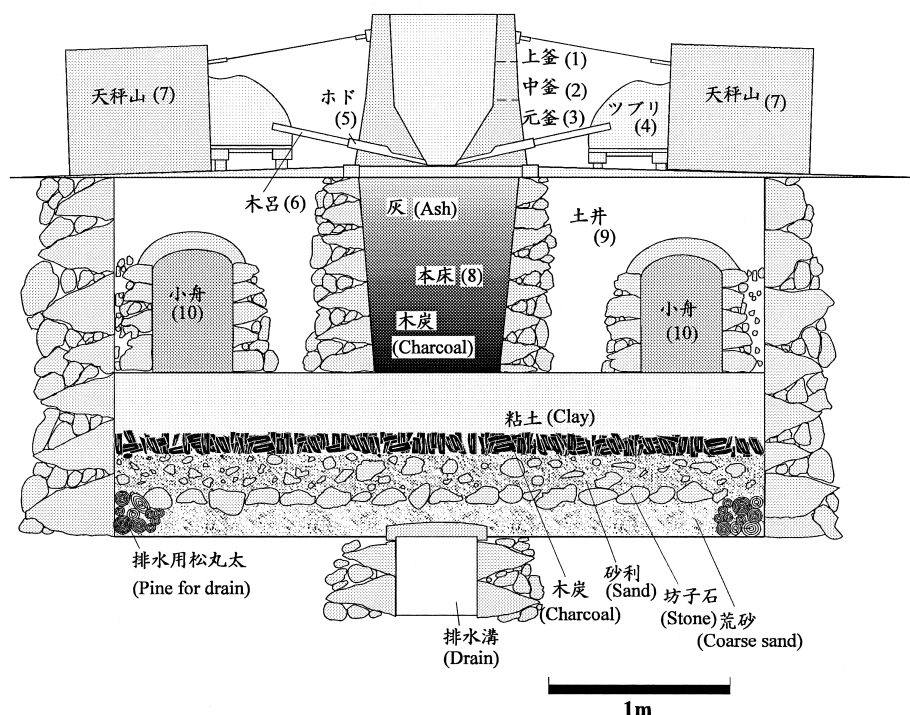


Fig.1 Construction of the underground and furnace of the Nittoho Tataru
 (1) Uwagama, (2) Nakagama, (3) Motogama, (4) Tsuburi, (5) Hodo (tuyser), (6) Kiro (bamboo pipe),
 (7) Tenbin-yama, (8) Hondoko, (9) Doi (clay), (10) Kobune (tunnel).

化鉄成分が減少し、シリカ濃度が高くなるため粘性が上がって操業が困難になる。ここで TiO_2 は溶剤として作用している。

砂鉄は粉状で強く吹くと飛散してしまうのでゆっくり吹かねばならない。ソフトブローでも炉底の温度を高く維持するためには、底釜のV字形の下部に対向するように羽口を設置し、空気を送り木炭を炉底で燃焼させるのが良い。羽口の間隔は5寸(約15 cm)が一般的である。ノロは落ちてきた溶銑粒を取りこみ、再酸化を防止すると共に保温を行う。しかし、炉内に滞留すると銑のまとまりが悪くなり、あるいは凝固して操業を不可能にする。そこで、ノロはできるだけ炉内に溜めないで排出する。そのためには炉底温度を高く維持し、ノロが常に溶けている状態にする必要がある。炉底にノロや銑あるいは銑が生成すると、空気が供給されないで木炭は燃焼しない。したがって、炉底に流れ落ちる銑により熱が供給される。さらに炉底が冷えないようFig.1に示すように地下構造に工夫がなされている。

3 角炉とたたら製鉄法の改良^{4,5)}

明治以降、たたら炉による製銑工程の改良は小花と黒田により行われた。小花が発案し黒田が開発した。安価な大鍛冶滓を原料とした角炉の技術は、炉の内張りを耐火レンガにして、従来の粘土製のたたら炉の寿命3日3晩を格段に延ばし

た。また、炉高を高くし、送風の予熱炉あるいは予熱管を設け、水力を利用して送風した。これらはたたら製鉄の問題点を克服するためであった。Fig.2には楨原角炉の設計図を示した。

角炉は鳥取県と島根県の鉄師に砂鉄を原料とした炉として引き継がれた。砂鉄はマグネタイト粒にシリカ粒が5%程度、チタン化合物はイルメナイト粒($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)として数%から10%程度混入している。これを角炉で製錬すると鉄と平衡するファイヤライト組成の62% FeO -38% SiO_2 に TiO_2 を15~20%含むスラグを生成して溶解する。この時の平衡酸素分圧は約 1×10^{-12} atmである。このスラグは、炉内酸素分圧を下げてもスラグ中の酸化鉄はほとんど還元されず、1350℃で FeO 濃度が2%下がるとシリカ飽和になる。したがって粘性が高くなり操業が困難になる。ファイヤライトに TiO_2 が加わると12.5%近傍で共晶点があり、共晶温度は1135℃(±5℃)程度に下がり、粘性もほとんど変わらない。すなわち、 TiO_2 はファイヤライトスラグを希釈するが、炉内酸素分圧を下げても酸化鉄は還元されない。このため、スラグ中の酸化鉄を還元し減少させるためには、石灰石の溶剤を加えスラグを CaO - SiO_2 系あるいは CaO - SiO_2 - TiO_2 系としなければならない。木炭中には CaO がある程度含まれており島上木炭銑工場(島根県仁多郡横田町大呂)では昭和10年頃は石灰石を使用していない。この場合、スラグの粘性が高くその中に粒鉄が残留するので後に石灰石を使用してい

る。砂鉄を原料とした鳥上角炉の代表的なスラグ組成は Table 1 に示すように、24% CaO-25% SiO₂-31% TiO₂-10% Al₂O₃-5% MgO で酸化鉄は3%程度である。このスラグを30% (CaO + MgO) -37% (SiO₂ + Al₂O₃) -33% TiO₂

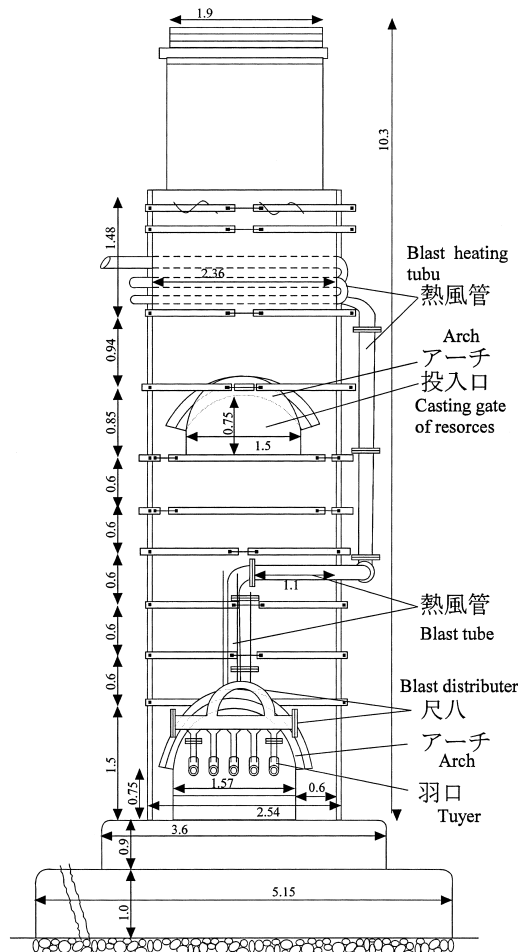


Fig.2 Construction of the Makihara Kakuro

として CaO-SiO₂-TiO₂ 系状態図で表すと 1373℃ で溶解する組成近傍にある。CaO-SiO₂-TiO₂ 系の粘性係数は、このスラグ組成近傍でみると 1600℃ で 0.2 Pa・s 程度であり温度依存性を考慮すると 1350℃ で約 0.7 Pa・s である。これは高炉系スラグより小さい値である。TiO₂ 濃度が高くなると粘性はほとんど変化しないかむしろ少し小さくなる傾向がある。すなわち、原料に鉄滓と砂鉄を使った場合の違いは、後者で TiO₂ の濃度が大きい。この TiO₂ は溶剤として作用している。一方、角炉の操業ではベアーと呼ばれる酸化チタン化合物が炉壁に生成し、しばしば操業困難に陥った。

④ 炭材内装ペレットの反応機構

たたら製鉄では非平衡下で還元鉄の浸炭・溶融が進行している。この過程を高温顕微鏡や高温 X 線回折装置を用いて直接観察した。その結果、CO ガスではなくむしろ固体炭素との直接接触により液相が生成し、濡れにより速やかに界面に流れて接触面積を増大させ、急速に液相を成長させる⁶⁾。このように粉鉱石と炭材の反応では、還元した鉄と固体炭素との接触により低温で急速に浸炭・溶融する。このことに着目して、温度と酸素分圧の精密な測定を行い、鉄鉱石粉と石炭粉の混合物を急速加熱するという新製鉄法を着想した⁷⁾。

粉鉱石を製鉄に用いる場合の問題点は、粉の飛散と炉内のガスの流通を阻害することである。炭材内装ペレットは鉄鉱石粉と炭材粉が直接接触しているの、加熱するだけで還元・浸炭・溶融が起こる。しかし、この反応は吸熱反応のため熱供給速度が反応律速になる。Fig.3 はあらかじめ温度を設定した電気炉の中のルツボにペレットを落下させ、急速に加熱した場合、銑鉄が生成する時間を示している。直径 22 mm のペレットでは 1350℃ で約 15 分である。雰囲気は窒

Table 1 Composition of slags for refining, finery, Kakuro furnace, Tatara furnace and charcoal blast furnace (mass%)

slag		T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂
大 鍛 冶 滓 ¹⁾	都合山 ²⁾	53.42	63.17	6.18	17.82	0.63	6.12	1.74	0.88	0.19	0.64
	坂の鍛冶 ³⁾	48.02	59.22	2.87	21.16	0.33	7.02	2.56	1.04	0.20	2.56
	奥州 ⁴⁾	52.5	64.81	3.03	18.40	2.16	3.09	4.76	0.98	0.62	
	Finery ⁵⁾		50.4	33.6	8.16		4.65	2.60	0.54	0.25	
鳥上角炉 ⁶⁾		2.23	1.72	1.28	31.28	1.54	9.91	24.09	5.00		25.00
		1.92	2.76	Tr	28.00	1.00	3.23	21.55	3.69		25.45
價谷たたら銑押 ⁷⁾		34.82	43.64	1.24	17.42	1.92	5.32	0.54	0.71	0.21	19.08
木炭高炉(英国) ⁸⁾		3.0	—	4.30	52.5	1.86	20.17	17.0	4.57	0.32	
赤目砂鉄(広島) ⁹⁾		56.88			9.80	0.66	1.75	0.80	0.52	0.03	5.82

1) Ohkaji Sai (Refining slag), 2) Tsugouyama, 3) Sakano Kaji, 4) Ousyu-Honba-karami, 5) Finery : Sparke Forge(UK), 6) Slag for Torigami-Kakuro furnace, 7) Slag for pig-iron making by Ataidani-tatara furnace (after Tawara), 8) Slag from Charlcot(UK), cold blast, 1700-1792 (after Tylcote), 9) Akome-iron sand (after Yamada)

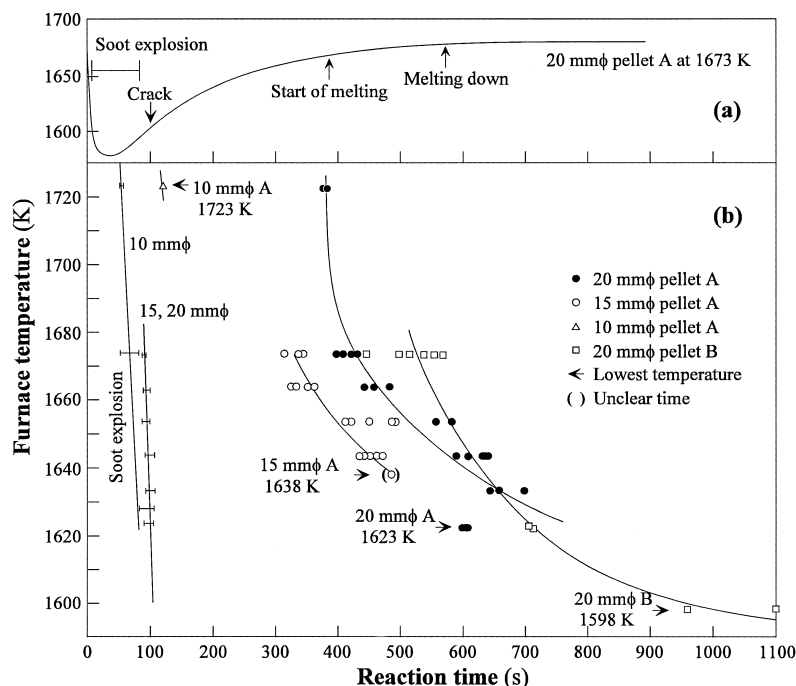


Fig.3 (a) Temperature change near pellet and (b) time at melting start and lowest temperature for melting

素である。投入直後揮発成分やダストが発生し視界が無くなるがすぐに晴れる。10分頃から表面が流動化し、脈石が表面から飛び出す。14分頃に球状が崩れ銑鉄が生成する。

このペレットの中心と表面近傍の温度と酸素分圧の変化を Fig.4 に示す。1000℃近傍から還元反応が始まり、中心部の温度上昇速度は遅くなる。これは吸熱反応の結果反応が熱供給律速になっているからである。このとき、表面近傍の酸素分圧は最初Fe/FeO 平衡酸素分圧近くまで上昇し、反応の進行に従って徐々に下がる。これは急速加熱により還元反応が激しく起こり表面近傍でCO₂成分が過剰になったためである。一方、中心部の酸素分圧は最初低いのが次第に高くなり、還元反応が終了する10分頃にはC/CO (1.013×10⁵Pa) の平衡酸素分圧より1桁ほど大きくなる。直径18 mm のペレットでは3桁大きくなる。すなわち、ペレット全体では還元鉄が炭材との接触により浸炭・溶融するときの雰囲気は酸素分圧がC/CO 平衡酸素分圧より数桁大きいことがわかる。この時の銑鉄中の不純物濃度はリンや硫黄でたたら製鉄と同等である。

反応は表面から同心円状に進行する。これは鉄鉱石粉と炭材粉の混合物の反応が吸熱反応であることを示している。浸炭・溶融が始まると、炭材の中に生成した銑鉄粒が生成する。これが互いに凝集して大きくなると一挙にペレットの球状が崩れ落ち、溶融銑鉄が現れる。この凝集には鉄と濡れやすいファイヤライト系スラグが関与していると思われる。

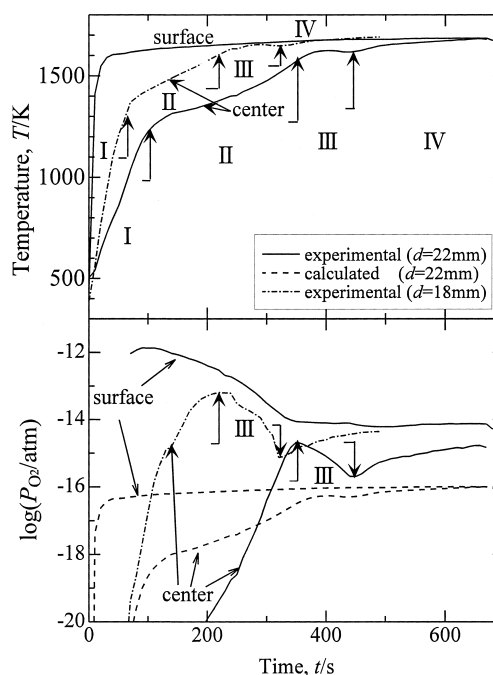


Fig.4 Changes of temperature and partial pressure of oxygen at the center and surface of pellets with different diameter at the furnace temperature of 1673K. The calculated Po₂ is equilibrated with C (s) and CO (g) (1 atm).

5 革新的熱供給方法

鉄鉱石粉と炭材粉の混合物の反応は吸熱反応になるので、外部から輻射で加熱する方法では熱供給速度が反応の律速になる。ペレットに成形した場合はシャフト炉で熱風を吹込む

ことにより熱を効率良く伝えることが出来るであろう⁸⁾。さらに効率良く熱を伝える方法はマイクロ波加熱である。マイクロ波は混合物そのものが発熱する。さらに炉壁などを加熱する必要がないので炉の予熱が不要で稼働の自由度を増し、熱効率を上げることが出来る。また、急速冷却により生成した溶銑とスラグを即時分離できる。Fig.5はこの方法で反応させた直径20 mmの炭材内装ペレットから生成した銑鉄の不純物濃度を示す。温度は約1350℃で反応時間は12分である。炭素濃度は鉄-炭素系亜共晶領域の液相線近傍にある。シリコンはSiO₂ 介在物を含めた値であり、鉄地の濃度はトレース程度である。また、リンと硫黄もたたら銑の不純物レベル以下である。

マイクロ波加熱はこのように大きな特長を持っているが、エネルギーの観点で見ると問題がある。石炭火力発電の効率は平均40%であり、電力からマイクロ波への変換効率は50%程度である。すなわち、石炭エネルギーの20%しか加熱に使われない。さらに酸化鉄中の酸素を奪う炭素と銑鉄中の炭素が必要である。高炉では燃料比は銑鉄1tあたり石炭800 kgで、理論的には炭素で340 kgである。したがって、効率は42.5%である。今後マイクロ波への変換効率が向上してもこの効率に近づくことは困難であろう。したがって、従来型の加熱方法との組み合わせを考案する必要がある。

6 結言

鉬石粉と炭材粉の混合物を加熱して、還元・浸炭させ銑鉄を得る方法は、低温・高酸素ポテンシャル・高速製銑法として期待される。その目標は、たたら製鉄と同じ1350℃、酸素分圧10⁻⁷ Pa程度、反応時間40分以下である。炭材内装ペレットの急速加熱により生成する銑鉄はたたら銑の性質を持っており、低シリコン、低リン、低硫黄濃度になる。吸熱反応なので内部発熱するマイクロ波加熱は反応効率を高める可能性があるが、石炭エネルギーの利用効率からは現状20%程度であり使い方に工夫を要する。鉬石粉と炭材粉の混合物

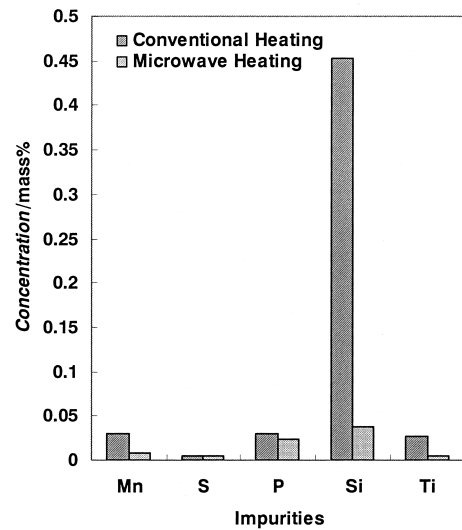


Fig.5 Comparison of impurity contents in pig iron products using microwave and conventional electric furnace.

は様々な原料を選択でき、高炉が必要とする原料の制約を取り除くことが出来るであろう。炭材の一部に廃棄物を利用するなど環境対応型のプロセスにもなりうる。

参考文献

- 1) 俵国一：明治に於ける古来の砂鉄製錬法，丸善，東京，(1993)
- 2) K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, 86 (2000) 1, 64.
- 3) K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, 86 (2000) 9, 633.
- 4) K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, 90 (2004) 4, 220.
- 5) K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, 90 (2004) 4, 228.
- 6) T. Murakami, H. Fukuyama and K. Nagata：ISIJ Int., 41 (2001) 11, 416.
- 7) K. Nagata, R. Kojima, T. Murakami, H. Fukuyama and M. Susa：ISIJ Int., 41 (2001) 11, 1316.
- 8) 特願2000-166593

(2004年5月19日受付)