

技術資料

高炉内における鉄鉱石還元

和田亀吉\*・児玉惟孝\*\*・重見彰利\*\*

On the Iron Ore Reduction in Blast Furnaces.

Kamekichi WADA, Koretaka KODAMA and Akitosi SIGEMI

I. 緒言

高炉内に装入された鉱石はまず炉頂付近で加熱、乾燥され、下降するにつれてさらに高温に加熱されつつ還元が進行しついに溶解して炉床に降る。このさい、鉄鉱石の移動とともに温度はもちろん、還元ガスの成分や圧力など鉄鉱石の周囲の還元条件が変化する。また鉄鉱石の高炉内における還元は、還元ガスによる間接還元のみならず固体炭素による直接還元も行なわれる。

さらに最近の高炉操業においては富酸素送風や調湿送風が採用され、それにしたがって炉内におけるボッシュ・ガス成分も変化している。このように、鉄鉱石の高炉内における還元条件は、その炉内における位置や、その操業条件などによつて複雑に変化している。

一方、高炉内における鉄鉱石の還元状態を推測するために、最初は比較的实验の容易な  $H_2$  ガスなどを使用して机上実験を行ない、基本的現象の検討を行なつていたが<sup>1~17)</sup>、その後  $CO$  ガス、あるいは  $N_2+CO$  ガスをもちいてさらにくわしく還元状況が検討されるようになった<sup>18~27)</sup>。さらにまた、小型の試験溶鉱炉や、実際の高炉内から試料を直接採取して、その還元状態などを検討することも行なわれた<sup>28~31)</sup>。

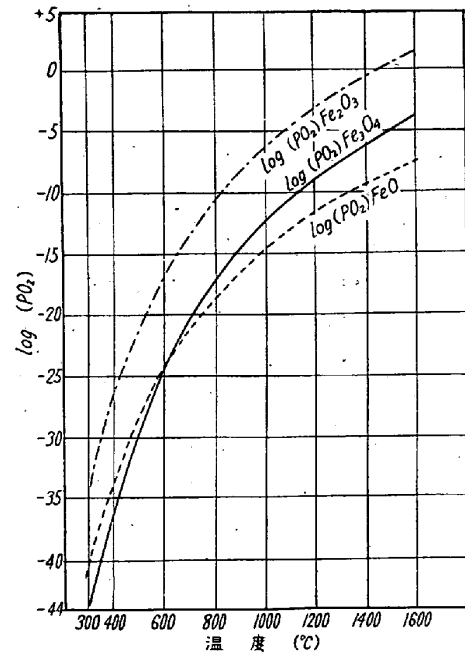
鉄鉱石の還元現象については、このように多くの実験研究が行なわれているにもかかわらず、高炉内における鉄鉱石の還元状況を十分に論議するには、なお不明の点も少なくない。

II. 還元理論<sup>30~37)</sup>

鉄鉱石の還元理論はあまりにも周知のことであり、<sup>30~35)</sup>酸化鉄の還元は、酸素に対する親和力が鉄のそれよりも大きな物質でもつて、酸化鉄中の酸素をうばうことによつて行なわれる。高炉内における還元剤は  $CO$ 、 $H_2$  および  $C$  である。この他、高炉に装入された  $Na$  や  $K$  などの一部も、また  $FeO$  を還元するが、量的にほとんど問題にならないと考えられる<sup>32,37)</sup>。

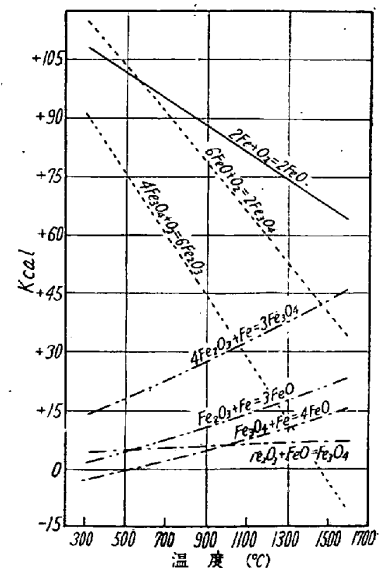
(1) 酸化鉄の還元反応の熱力学的考察

$Fe_2O_3$  の解離圧は相当に大きく  $1430^\circ C$  で一気圧とな



第1図 温度と酸化鉄の解離圧

る。すなわち冶金学的見地からは、 $Fe_2O_3$  は高温に加熱することによつて、還元剤なしに  $Fe_3O_4$  にまで還元することができる。しかし、 $Fe_3O_4$  および  $FeO$  の解離圧は非常に小さく、現在の技術では工業的に還元剤なしでこれらを解離することは不可能である。第1図に各酸化鉄の解離圧を、また



第2図 温度と標準生成自由エネルギー

\* 八幡製鉄所技術研究所長 工博

\*\* 八幡製鉄所技術研究所

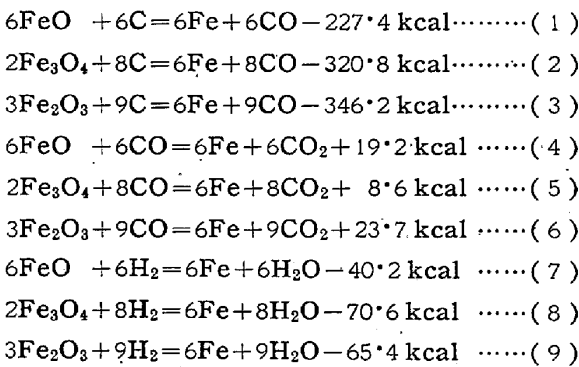
標準生成自由エネルギーと温度の関係を示す。

570°C の温度で、FeO と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の酸素分圧および標準生成自由エネルギーの線が交叉している。これは 570°C 以上では FeO の方が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> よりも、また 570°C 以下では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の方が FeO よりも安定であることを示す。

(2) C, CO および H<sub>2</sub> による酸化鉄の還元

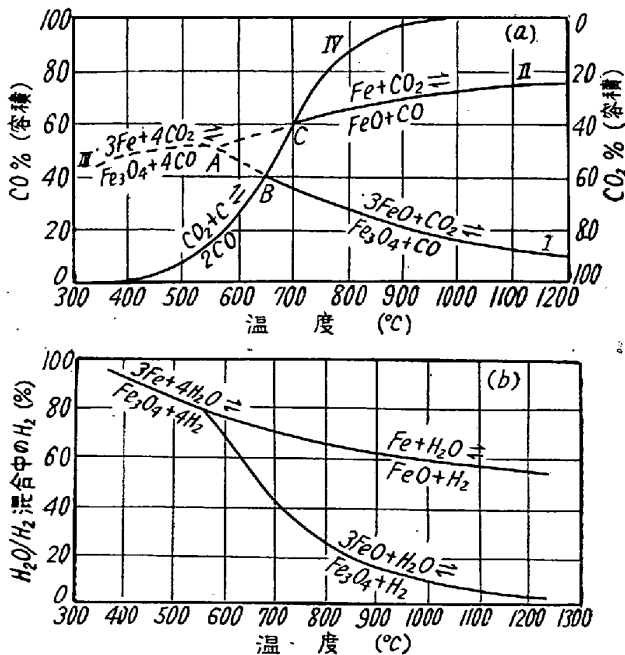
高炉内で行なわれる固体炭素による酸化鉄の直接還元、および一酸化炭素ならびに水素による酸化鉄の間接還元についてまず簡単に考察する。

同一鉄量を生成する場合の上記還元剤による還元式、および反応熱をつぎに示す。



鉄鉱石の H<sub>2</sub> による間接還元および C による直接還元は吸熱反応であり、CO による間接還元は発熱反応である。

CO および H<sub>2</sub> による酸化鉄の還元平衡図を第 3 図 a および b に示す。同図はすでに周知の状態図であるが、

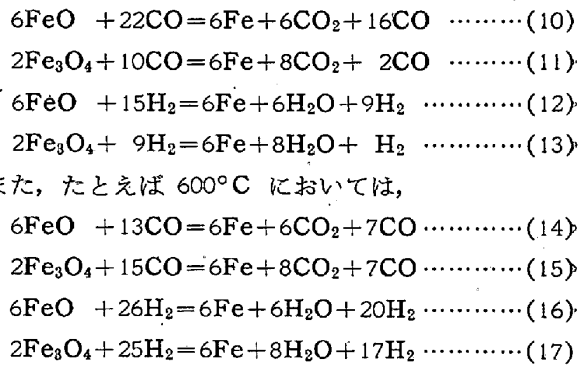


第 3 図 a : 鉄-酸素-炭素系の平衡曲線  
 b : 鉄-酸素-水素系の平衡曲線

同図からつぎのことがあきらかである。

すなわち高炉内においては上記酸化鉄の還元式はつぎのように修正されなければならない。

たとえば 1000°C においては、



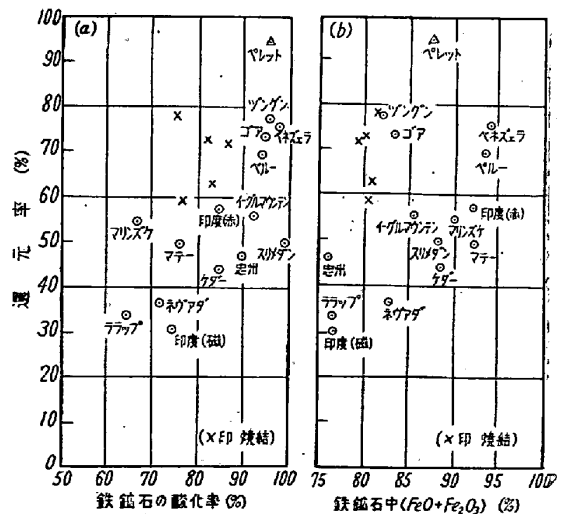
上式から高温では H<sub>2</sub> ガスの方が CO ガスよりもガス利用率がよく、比較的低温では CO ガスの方が H<sub>2</sub> ガスよりもガスの利用率がよくなることが推定される。

III. 鉄鉱石の還元条件と還元速度

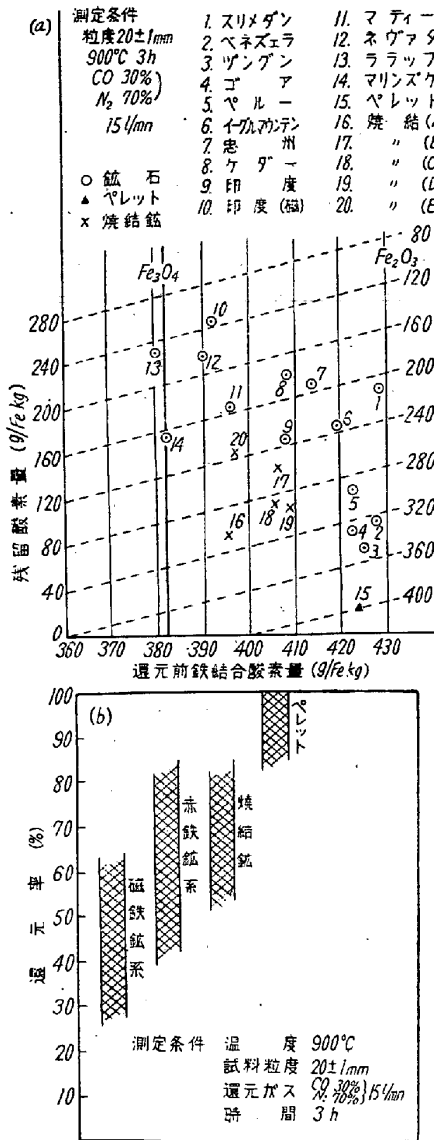
1) 鉄鉱石の品質と還元速度<sup>1)~3)27)38~41)</sup>

鉄鉱石の還元速度は、ガス成分、温度、ガス圧、還元時間、鉱石粒度などにより、また、鉄鉱石の品質あるいは銘柄によつてもことなる<sup>38)39)</sup>。一般には赤鉄鉱は赤磁鉱石よりも、赤磁鉱石は磁鉄鉱よりも還元されやすいことは周知のことであるが、第 4 図 a に鉄鉱石の酸化度と還元性の関係を示した。もちろん鉄鉱石によつて気孔率や還元進行中の亀裂の発生状態などの相違があるため、ばらつきを生ずるが酸化度の高いものほど還元性は良好となつている<sup>27)</sup>。

また第 4 図 b に示すように鉄鉱石中の鉄分が多いものほど、換言すれば鉄鉱石中に脈石の少ないものほど還元



第 4 図 a : 鉄鉱石の酸化率と還元率  
 b : 鉄鉱石の鉄分と還元率



第 5 図

a : 各種鉄鉱石の還元前後における結合酸素量  
b : 鉱石種類別による被還元性

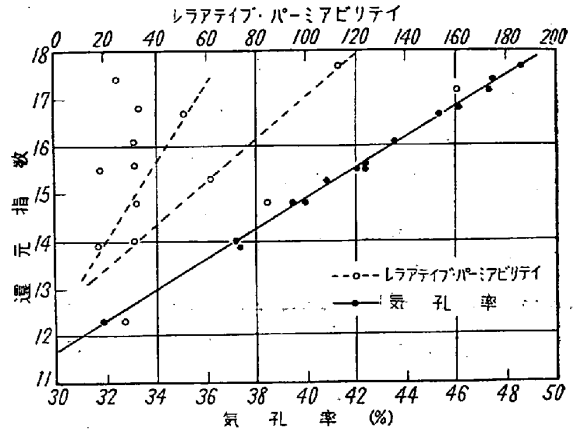
一般的な鉄鉱石の還元性を示す。

焼結鉄はその酸化度の割に還元性が良好であるが、これは外観からあきらかなように気孔率が非常に大きいためである。またペレットの還元性はきわめて良好であるが、これは比較的こまかで均一な気孔が数多く存在するためであろう。なお第 4 図および第 5 図は 20mm±1mm の粒度の鉄鉱石を 900°C の温度で、CO(30%)+N<sub>2</sub>(70%) の還元ガスで型型電気炉を使用し、3 時間還元した結果である。

第 6 図は鉄鉱石の気孔率と還元性の関係を示す<sup>31)</sup>。還元率は気孔率の増加とともにほとんど直線的に向上している。ただし図中に示したレラティブ・パーミヤビリティ

性は良好である<sup>32)</sup>。以上のように赤鉄鉱系は一般に磁鉄鉱系の鉄鉱石よりも同一温度における還元速度がはやいがさらに還元のはじまる温度も赤鉄鉱系の方が磁鉄鉱系の鉄鉱石よりも低く、後者の還元開始温度は 300°C~400°C であるのに対して前者のそれは 200°C 程度である<sup>41)</sup>。

近時溶鉄炉に装入される鉄鉱石は、そのほとんどが整粒、焼結あるいはペレットサイズされているが、その処理方法によっても鉄鉱石の還元性は相当にことなってくる。第 5 図の a および b にわが国において使用される一



第 6 図 還元性におよぼす気孔率の影響

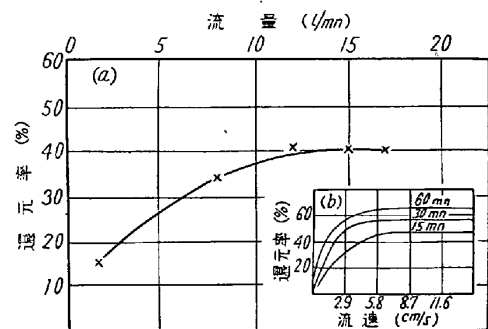
いは、直径 25mm、厚さ 4mm の円板状の鉄鉱石の両面に 32cmHg の差圧を与えた場合のパーミヤビリティであり、また還元試験は 25mm 径の球状鉄鉱石について行なつたものである。鉄鉱石の気孔率と還元性の関係は鉄鉱石の種類や実験者によつて必ずしも直線関係を示していないが、気孔率の増加にれつて還元率はいずれも顕著に向上している<sup>33)40)</sup>。

(2) 還元ガスの流量と還元速度<sup>30)42)</sup>

鉄鉱石内の反応面に到達する還元ガスの拡散速度は、当然のことながら鉄鉱石表面におけるガス・レーの厚さに影響を受ける。このガス・レーの厚さはガスの流速が増すにしたがつて減少し、それに依つて還元速度は速くなるが、ガス流速がある程度以上になると鉄鉱石の還元速度はガス流速によつてほとんど変化しなくなる。

この現象についてはいずれの実験においても同一の結果を得ているが、第 7 図の a および b にその一例を示す。

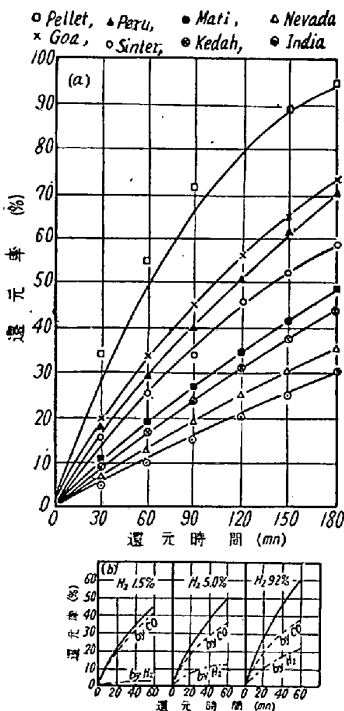
第 7 図 a はユタ鉄石(赤鉄鉱)を CO30%+N<sub>2</sub>70% の還元ガスで 1000°C において還元した場合であり<sup>42)</sup>、第 7 図 b はヴィソコゴルスク産磁鉄鉱を H<sub>2</sub> 気流中で 700°C において還元した場合の結果である<sup>30)</sup>。同図の曲線は、鉄鉱石の粒度が小さくなるほど、また還元温度が高くなるほど、また還元時間が長くなるほど、還元ガス濃度



第 7 図 a : 1000°C での還元率とガス流速との関係  
b : 700°C での還元率とガス流速との関係

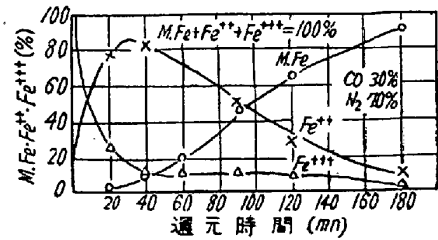
や還元ガス圧が高くなるほど上方に移動する。なお第 7 図 a は実際の溶鉱炉の場合とおなじように豎型の電気炉に鉄鉱石を充填し、下方から還元ガスを送りこんでいるがこの場合ガス流速の影響がなくなる点は、ガスの体積を常温に換算した場合でスーパー・フィッシャル・ベロシティが 7cm/s である。一方実際の高炉内におけるガスの流速はその 10 倍以上である。したがって実際の高炉内では還元ガスの流量の増減によつては、あまり鉄鉱石の還元速度は影響を受けないと考えられる。

(3) 還元時間と還元速度<sup>1)27)42~47)</sup>



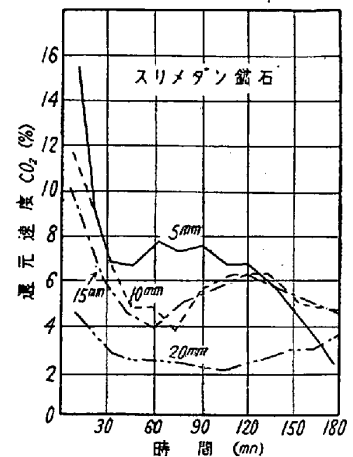
第 8 図 還元時間と還元率

第 8 図 a は種々の鉄石を CO 30%+N<sub>2</sub> 70% の還元ガスを使用して 900°C の温度で還元した場合であり、第 8 図 b はゴア鉄石を CO 30%+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>(残り)の還元ガスを使用して 900°C の温度で還元した場合の還元曲線を示す。ただし第 8 図 b において還元後のガス中で H<sub>2</sub> と結合した O は H<sub>2</sub> により還元されたと見なし、CO と結合した O は CO によつて還元されたと見なししている。この場合 H<sub>2</sub> が添加されるとともに全体の還元率は向上しているが、CO による還元はいくぶん低下している<sup>44)</sup>。第 9 図は還元時間の経過とともに試料中の金属鉄および酸化鉄がいかにかわるかを示す。還元温度は 900°C であり還元ガス成分は N<sub>2</sub>70%+CO 30% であるが、この結果から Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO の還元は速かに進行し FeO→Fe の還元速度が比較的におそいことがわかる<sup>43)</sup>。



第 9 図 還元時間と M, Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> の変化

なお前述のごとく還元速度は還元時間の経過とともに小さくなるが、鉄石の銘柄あるいはその粒度によつては第 10 図に示すようにある程度還元が進行するとむしろ還元速度が速くなる場合がある。これは還元の進行にもなつて亀裂を生ずるなどの理由であろうと考えられる。



第 10 図 還元時間と還元速度の変化

以上のように還元の進行は決して単純な現象ではない。しかしながら還元の進行状態を定量的な数式であらわすことができればいろいろの面から都合であるため、色々の実験式や理論式が提出されているが次式が実際と最も良く一致するようである<sup>1)42)47)</sup>。

$$t = K(1 - y/1 - y) \dots\dots\dots (18)$$

ここに t: 還元時間

y: 還元率

K: 還元条件や鉄石銘柄によつて定まる定数

第 8 図 a の各点は実測値であり、図中の各曲線は (18) 式によつて求めた還元曲線である。この図はある程度の誤差を許容すれば、還元時間と還元率の関係を与える方程式として十分に (18) 式が適用できることを示している。とくに実際の高炉内における鉄鉱石の還元状況を推定する場合には、その他の還元条件のばらつきなどを考慮すれば (18) 式は一応満足すべきものと思われる。

(4) 鉄鉱石の粒度と還元速度<sup>1~3)20)42)47)48)</sup>

鉄鉱石の還元については数多くの実験が行なわれているにもかかわらず、塊状鉄鉱石の粒度と還元率の関係については、なお信頼性が高くかつ普遍性のある結論はみちびかれていないようである<sup>1~3)20)42)47)48)</sup>。

これまでに提出された鉄石粒度と還元性の関係を与える方程式を列記するとつぎのようなものである。

$$y = 1 - e^{-te^{-0.0964D - 0.1982}} \dots\dots\dots (19)$$

$$t / (1 - \sqrt[3]{1 - y}) = t_0 + RD \dots\dots\dots (20)$$

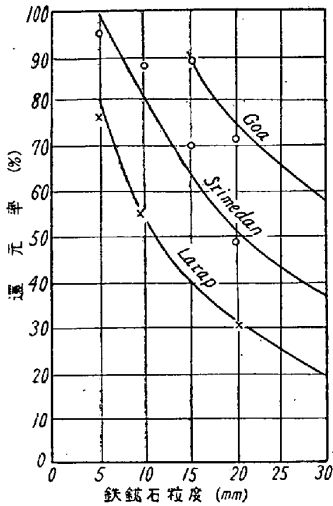
$$t = K'D (1 - \sqrt[3]{1 - y}) \dots\dots\dots (21)$$

ここに  $t$ : 還元時間

$y$ : 還元率

$D$ : 鉱石粒度

$t_0, R, K'$ : 還元条件や鉱石銘柄によつて定まる定数



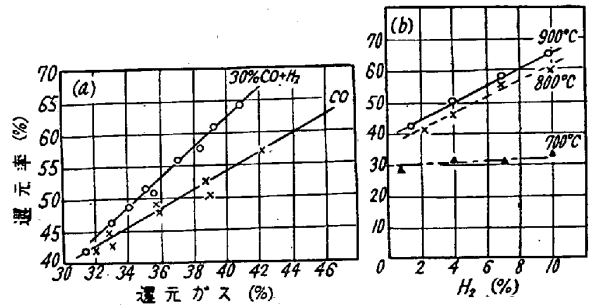
第11図 鉄鉱石の粒度と還元率は上記(21)式を適用した場合である。還元率が30%ないし80%程度の範囲内では(21)式が一応満足できる程度に適用できる。ただし焼結鉱のように非常に気孔率の大きい鉄鉱石は(21)式中の $D$ のかわりに $D^{1/n}$ を代入した方がよく実験結果と一致する。

(5) 還元ガス濃度と還元速度<sup>30)48)49~55)</sup>

還元温度、還元時間、鉄鉱石の種類などと還元速度の関係はこれまでもかなり検討されているが、還元ガス濃度と還元速度との関係は、つい最近まであまり検討されなかつた。還元ガスの濃度は高炉内の位置によつて当然ことなり、この点からも高炉内における鉄鉱石の還元状況を考察する場合には、決して還元ガスの濃度の影響を無視できるものではない。

最近、富酸操業や調湿操業や還元ガス吹込み操業などが検討されるにいたつて<sup>51~55)</sup>この点の検討も活発となつてきている。したがつてこれらの報告はあまり多くはない。しかし、いくつかの報告はこの点についてかなりくわしく検討しているのので、引用文献を参照すれば比較的詳細に知ることができる<sup>43)49)50)</sup>。しかして、これらの実験結果は大体において一致しているのので、つぎにその要点を代表的な一、二の例について述べる。

第12図aおよびbは還元ガス中のCO濃度が変化し



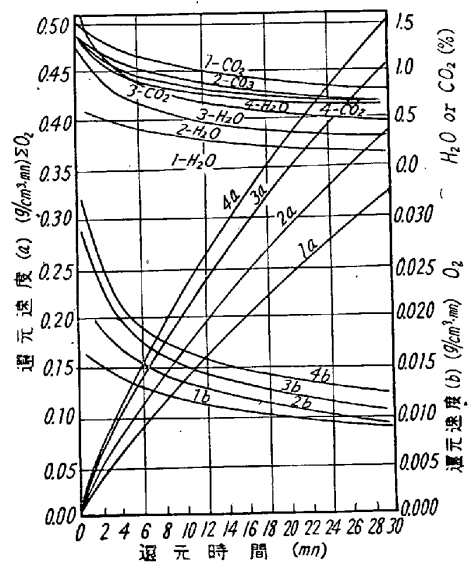
第12図 還元ガス成分と還元率

た場合、および還元ガス中に $H_2$ が添加された場合の鉄鉱石の還元速度の変化を示す。

図中に示されたガス成分以外の残りのガスはいずれも $N_2$ ガスであるが、還元ガスの増加は鉄鉱石の還元速度をいちじるしく向上せしめている。なお同図aは温度 $900^\circ C$ で還元した結果であるが、COはその約24%が還元利用されており $H_2$ はその約40%が還元利用されている<sup>43)49)</sup>。また同図bはCO 30%残り $N_2$ ガス中に $H_2$ が添加された場合に、還元速度におよぼす $H_2$ の影響が還元温度によつて如何にかわるかを示している<sup>49)</sup>。還元温度が $700^\circ C$ 程度になると、 $H_2$ が増加してもそれほど還元率は向上せず、さらに還元温度がさざると $H_2$ はカーボン・デポジションを助長し、その結果むしろ還元速度が低下する<sup>30)</sup>

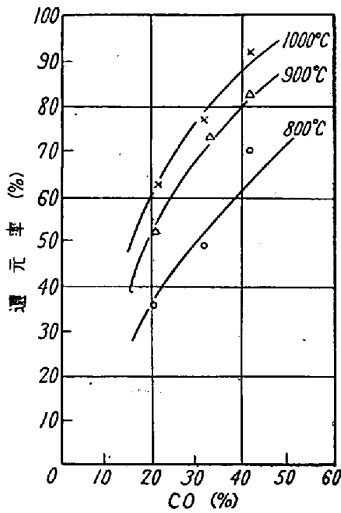
なおその他の実験結果の一例として、第13図に還元温度 $1000^\circ C$ における還元速度におよぼす $H_2$ ガスの影響を示したが<sup>49)</sup>、これらの報告はこれら以外の報告も含めて前述のように大体一致している。

第14図は塊状のユタ鉱石を実際の高炉内におけると



1: 0% $H_2$ , 2: 3.9% $H_2$ ,  
3: 7.7% $H_2$ , 4: 11.4% $H_2$

第13図 炉床ガス中の $H_2\%$ と還元速度



第14図 CO% と還元率

同様な条件になるように、堅型の還元炉を使用し還元ガスを下方からおくりこんで還元した場合の結果を示す。図中各点は実測値であり曲線は次式を適用した場合である。

$$(CO)t = K''D (1 - \sqrt{1-y}) \dots\dots\dots (22)$$

ここに

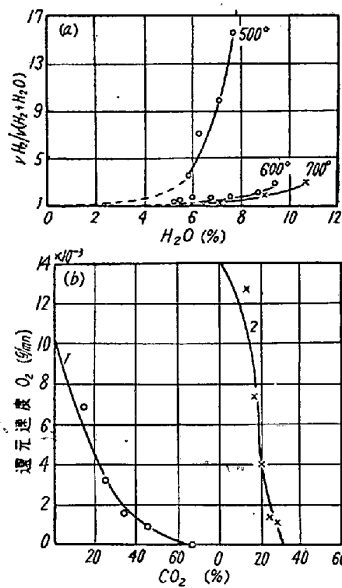
(CO): 還元ガス中のCO濃度

還元ガス中に還元生成ガスの濃度が増加すれば当然還元速度が低下するが、その影響は平衡状態図より求められる還元生成ガス濃度より相当に低い濃度ですでに還元反応の速度をおそくする。これらの関係を第15図aおよびbに示す<sup>50)</sup>。

第15図aにおいて横軸は還元ガス中のH<sub>2</sub>O%を示し、縦軸は還元ガス中のH<sub>2</sub>分圧がひとしい場合の、乾燥H<sub>2</sub>による還元速度とH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oガスによる還元速度との割合を示す。同図からあきらかなように還元温度の上昇とともにH<sub>2</sub>Oの減速効果は小さくなる。H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>が7%の場合、500°Cにおける還元速度はH<sub>2</sub>Oがない場合の還元速度に比較して約1/9程度となる。第15図bの横軸はCO<sub>2</sub>%を示し縦軸は還元速度を示す。たとえば900°CにおいてFeOと平衡するガス中のCO<sub>2</sub>%は約30%であるが、CO<sub>2</sub>が約15%程度存在すると還元速度はほとんど半分近くなる。

(6) 還元温度と還元速度<sup>27)28)30)40)56)57)</sup>

いまさら述べるまでもなく還元温度の上昇とともに鉄鉱石の還元速度は向上するが、鉄鉱石の種類によつてまた研究者によつて種々こと



第15図

- a: 種々の温度におけるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の還元速度比  $v(H_2)/v(H_2+H_2O)$  と H<sub>2</sub>O% の関係
- b: CO による Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および FeO の還元速度におよぼす CO<sub>2</sub> の影響  
1: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 700°C で 20% 還元するとき, 2: FeO 900°C で 15% 還元するとき

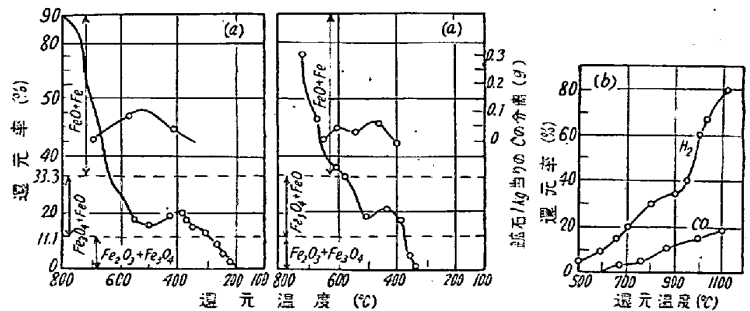
なつた結果となつている<sup>27)28)</sup>。鉄鉱石の還元速度は還元温度の上昇とともに直線的に向上するものではないが、ある温度範囲では適度の許容誤差を与えるならば鉄鉱石の還元速度を温度の函数として示すこともできる。つぎにこれらの報告の要点を述べる。

第16図aはI. A. SOKOLOVIの実験結果であるが<sup>30)</sup>、500°C前後の温度で還元速度がおそくなつている。これは同図中に示したカーボン析出量からもあきらかなように還元ガスとしてCOガスを使用しているため、その温度で2CO→CO<sub>2</sub>+Cの反応が最も活発に行なわれたためである。

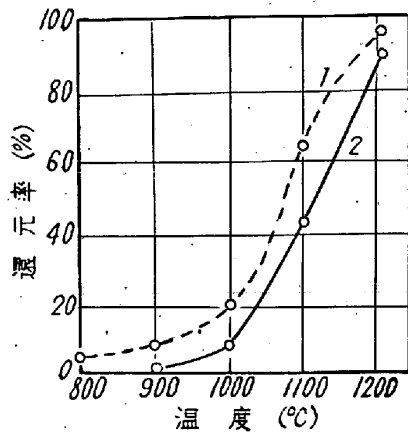
このように還元温度が上昇しても還元速度が速くならず遅滞する現象は、還元ガスとしてH<sub>2</sub>を使用した場合も鉱石の銘柄によつて異なるが700°C~900°Cの間で認められる。この現象の説明として還元鉱石の焼結現象あるいはα鉄からδ鉄への変化なども考えられるが、α鉄の再結晶による気孔のいちじるしい低下がもつともらしい原因のようである。また一般に還元ガスのいかに問わず温度が1000°C~1100°C以上となればむしろ還元速度は低下する。ただしその低下開始温度は鉱石の種類によつて異なる<sup>40)57)</sup>。

第16図bは1.5mmの磁鉄鉱をH<sub>2</sub>ガスおよびCOガスで還元した結果である。温度の上昇とともにH<sub>2</sub>ガスの還元はCOガスのそれに比較してより一層活発となるが、この理由としてH<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oの拡散速度がCOおよびCO<sub>2</sub>の拡散速度よりもいちじるしく高いこと<sup>57)</sup>またH<sub>2</sub>の吸着性がCOのそれよりも大きいことをなどが考えられる。

第17図は固体炭素によるフェアライトの還元速度におよぼす還元温度の影響を示す。フェアライトは平炉滓焼結鉄などによつて高炉にもたらされるが、これのCOによる還元は高温ではじまりかつその還元速度は非常に

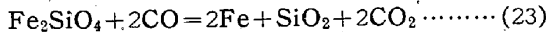


第16図 a: アラバエフ褐鉄鉱の温度と還元率  
b: COまたはH<sub>2</sub>気流中での温度と還元率



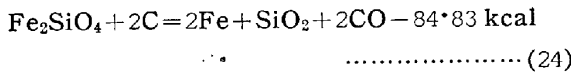
第17図 温度とフェライトの還元率

おそく還元率は 50% をこえないといわれている。また 900°C における次式の反応と平衡する CO% はかなり高く CO 86%, CO<sub>2</sub> 14% である<sup>40)</sup>。



H<sub>2</sub> ガスによるフェライトの還元は 1500°C 以上で還元時間を長くすれば完全還元も可能である。

焼結鉱中に存在するフェライトは焼結鉱の気孔率が大きいのである程度 CO あるいは H<sub>2</sub> による還元が期待できるが、平滓炉中のフェライトはほとんど溶解後高温の固体炭素によつて次式にしたがい還元される。



上記反応は当然試料の周囲のガス成分化によつてその還元速度は異なるが、第 17 図中曲線 (1) は CO 気流中でまた曲線 (2) は N<sub>2</sub> 気流中でフェライトの固体炭素による直接還元速度と還元温度の関係を、M. M. LEIBOVICHI が実験室的に求めた結果である。

温度と還元率の関係は上述のように複雑であるが、ある程度の許容誤差を与えることによつて、その関係を方程式で表示しようとするところみがいくなされている。

第 18 図は堅型の電気炉を使用してユタ鉱石を 2 時間還元した場合である。図中各点は実測値を示し図中曲線は次式を適用した場合であるが、ある温度範囲内では比較的一致している<sup>56)</sup>。

$$(\text{CO})T e^{-4H/RT} t = K''' D(1 - \sqrt{1 - y}) \dots (25)$$

ここに 4H: 活発化のエンタルピー

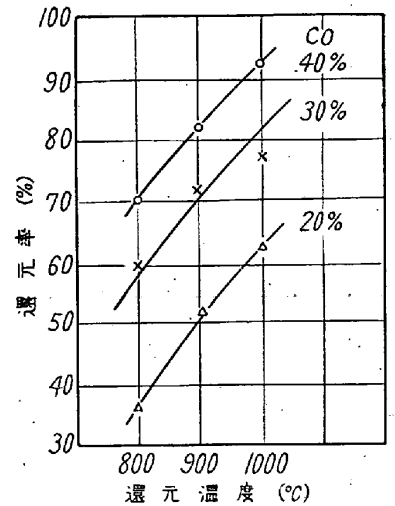
T: 還元温度

(7) 還元ガス圧力と還元速度<sup>30)51)58)59)64)</sup>

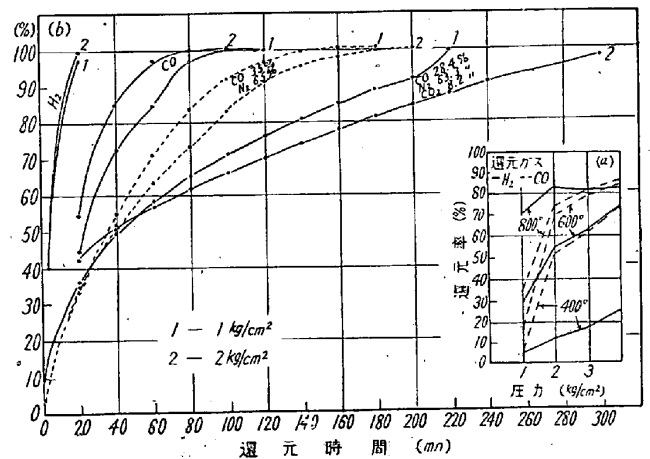
鉄鉱石の還元速度におよぼす還元ガス圧の影響は還元ガスの濃度の影響と同じような意味で、高炉内における鉄鉱石の還元状況を考察する場合に決して無視できるも

のではないが、これまではその報告は比較的少ない。近年高炉の高圧操作が注目されるにおよんでいくらかの実験結果が報告されつつある。

第 19 図 a は 1936 年 E. DIEPSCHLAG によつて報告された実験結果で比較的古いデータであるが最近までよく引用



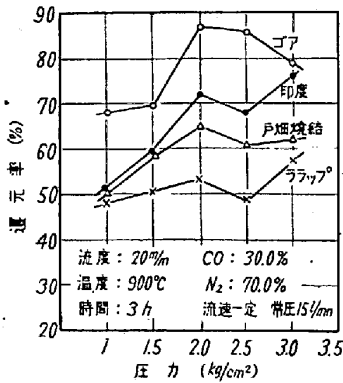
第18図 温度と還元率



第19図 還元ガス圧力と還元率

されている<sup>30)51)58)59)64)</sup>。一般に還元ガス圧の増加とともに還元率はいずれの報告においてもかなり顕著に増加している<sup>62)63)</sup>。なお第 19 図 a の結果は還元ガスとして CO あるいは H<sub>2</sub> ガスを使用した場合であるが、第 19 図 b は M. TENENBAUM および T. DIOZER が 1000°C の還元温度で混合ガスをもちいた場合も含めた実験結果である。CO ガスのみの場合は圧力が 1 気圧から 2 気圧に上昇することによつて還元速度は相当に向上している。(CO+N<sub>2</sub>) ガスの場合は同様に還元ガスの圧力が上昇することによつて還元速度も向上しているがその程度は CO ガスだけの場合より小さい。

また還元ガス中に CO<sub>2</sub> を含む場合は還元初期の還元速度は還元ガス圧の上昇とともに向上するが、還元が進行するにつれてむしろ 2 気圧の場合が 1 気圧の場合よりも還元速度がおそくなっている。この現象の原因の一つとして圧力が増加した場合に、還元される酸化鉄の表面における炭酸ガスの吸着の増加が考えられている。



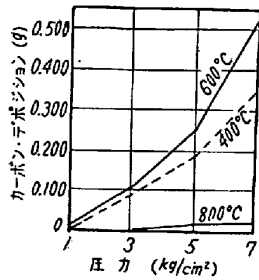
第20図 還元ガス圧と還元率

第20図は豎型の電気炉を使用して径20mmの塊状鉄鉱石を900°Cの温度で還元した場合における還元ガス圧と還元率の関係を求めた結果であるが、還元速度におよぼす還元ガス圧の影響は鉄鉱石の銘柄によってもかなり変化することがあきらかである。このように鉄鉱石の銘柄によつて還元ガス圧と還元速度の関係が異なることは、鉄鉱石の気孔率あるいは還元進行中における気孔率の変化の相違などから考えて当然期待される場所である。またこの結果では還元性の良好な鉱石ほど還元ガス圧の上昇とともに還元速度の向上がいちじるしくなっている。

第21図はCOガスの圧力の上昇とカーボンデポジションの関係を示す。圧力の上昇につれてカーボンデポジションは急激に増加する<sup>56)61)</sup>。デポジション・カーボンの一部は装入物とともにふたたび下降し鉄鉱石の還元その他に有効に利用されるが、また装入物の粉化を助長したりあるいは還元ガスの流通の不均一をうながしたりする欠点も考えられる。これらの総括的な考察は現在なお十分に検討されていないようである。

IV. 高炉内の還元条件 <sup>30~32)50)55)57)65~74)</sup>

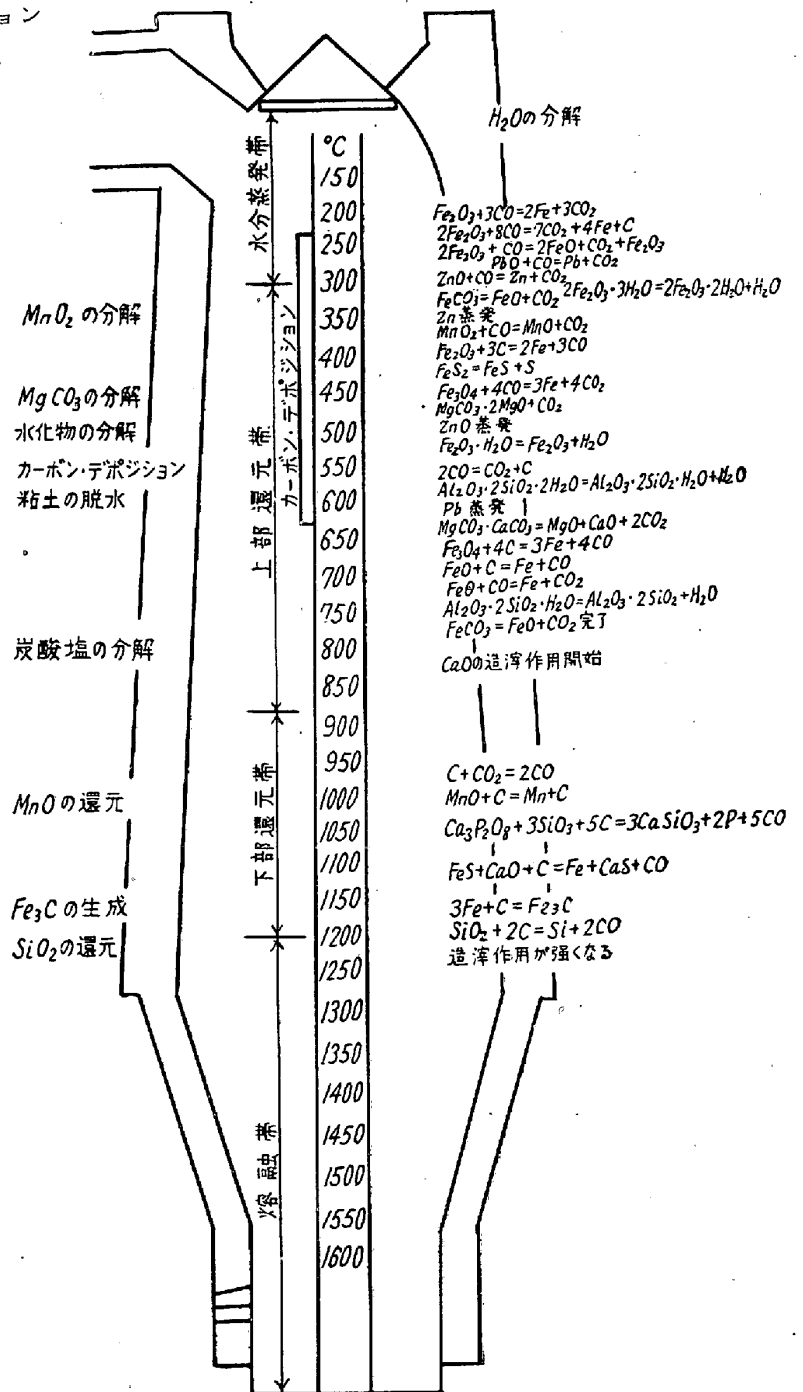
高炉内における鉄鉱石の還元条件として、ガス濃度、温度、圧力その他に装入物分布や炉内における装入物の粉化なども重要な因子であるが<sup>70)</sup>、なお炉内ガス濃度、温度などは、高炉の炉況や原料事情、炉の構造あるいは原料の装入方法などによつて異なるので、いくつかの例について述べこれから一般的な傾向を推測することとする。第22図はSTAUTの示した炉内反応であり<sup>32)65)</sup>、比較的古い報



第21図 COガス圧とカーボンデポジション

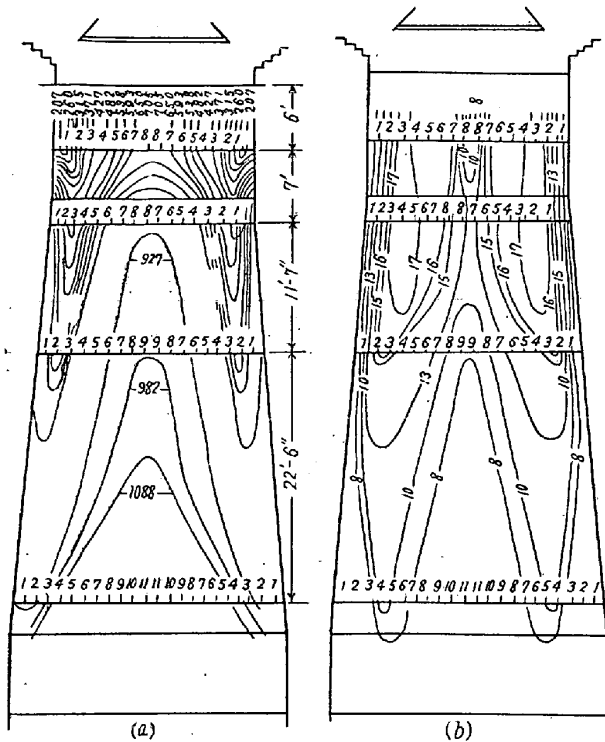
告であるためそのまま受け入れられない点もあるが、炉内反応の一般的な状況を推定するには好都合である。またその他の報告も大同小異である<sup>71)</sup>。

高炉内に入れられた装入物はまず炉頂付近で乾燥され、下降するにつれて酸化物は間接還元をされはじめ、Mgの炭酸塩や水酸化物は分解をはじめ。また装入物中のZn、Sなどの低沸点物質の一部がのぞかれ、炉内温度が400°C~700°C程度のところではカーボンデポジションがいちじるしくなる。さらに下降するにつれて装



第22図 溶鉄炉々内反応図





第23図 溶鉱炉内の等温線 (a) と等 CO<sub>2</sub> 成分線

入物中の Pb の一部は蒸発をはじめ、鉄鉱石の還元によつて生じた CO<sub>2</sub> の一部はカーボンと反応して再び CO となる。ついで石灰石や鉱石中の CaCO<sub>3</sub> の分解がいちじるしくなりまた酸化鉄の固体カーボンによる直接還元がはじまる。さらに下方にいたつてスラッキングやメルティングあるいは MnO, SiO<sub>2</sub>, 燐酸塩などの直接還元や溶鉄中への各元素の取吸がはじまる。

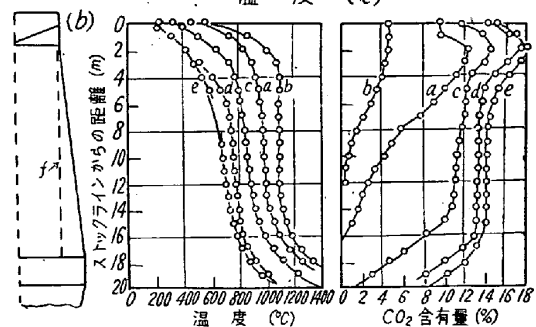
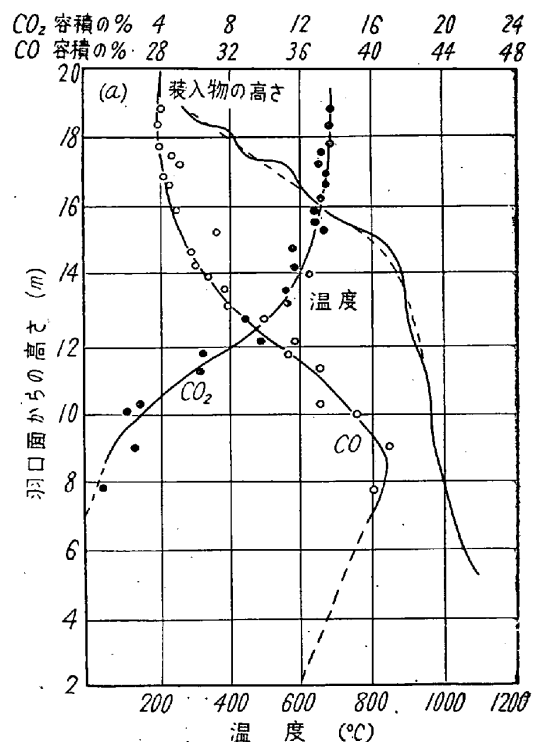
第 23 図は比較的古いデータであり KINNEY がシカゴのイリノイス製鋼会社の No. 4 B. F. (700 t) について調査した結果である<sup>32)66)67)</sup>。

前述のように炉内ガス成分や温度の分布状況は原料事情、原料装入法、炉の構造などによつて変化するが、炉の中央部、炉壁部で温度が高く CO<sub>2</sub> 濃度が低い点は、装入原料の粒度調整がよくない炉の一般的な傾向を示していると思われる。また装入原料の粒度調整が良好になるにつれて上記傾向は少しずつ改良されるものと考えられる。

第 24 図 a はフェニックス・ラインロール会社のルールオルト高炉工場で炉頂部からパイプを降して炉内を調査した結果である<sup>67)</sup>。この結果ではストック・ラインから 5m 下方ではすでに 900°C の温度に達しさらに 11m 下方では 1000°C 以上に達している。したがつてこれ以下ではほとんど直接還元だけが行なわれることになる。なお鉄鉱石中への熱の拡散速度は還元速度よりも相当に速く、したがつて高炉のシャフト内における鉄鉱石の還

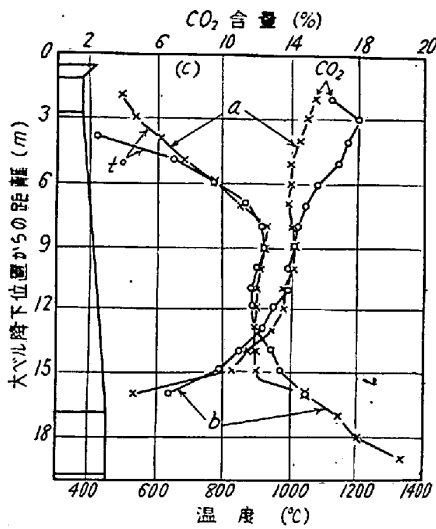
元速度はその被還元性の難易によつて決定される<sup>74)</sup>。

第 24 図 b はノウオ・タギル製鉄所の高炉で同一原料を装入した場合、コークス消費量がかわれば、いかえれば ore/coke がかわることによつて炉内温度および炉内ガス成分がいかにかわるかをしらべた結果である。この図から炉内ガス中の CO<sub>2</sub>% や炉内温度がコークス比によつてかなり大きく変化する様様が良くわかる。第 24 図 c はマグネトゴルスク工場の高炉について高圧操作を行なっている場合の、炉内垂直方向における温度変化および CO<sub>2</sub> 変化を示す<sup>31)</sup>。以上の実測値の他にも種々の高炉について炉内温度変化や CO<sub>2</sub> 変化を測定した結果が報告されているが、いずれもほとんど同じような結果



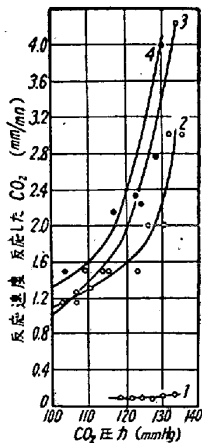
精錬時の炉全高の温度と炭酸含量の変化、a—鑄物用鉄 (コークス消費量 0.848 t/t 鉄鉄)、b—フェロシリコン (コークス消費量 1.21 t/t)、c、d、e—磁鉄鉱 30%、普通の焼結鉄 70% よりなる装入物を用いた平炉用鉄 (コークス消費量が 0.743、0.690、および 0.660 t/t、鉱石の荷が 2.04、2.15 および 2.25 t/コークスの場合)、(f—垂直パイプの軸)

第24図 a：溶鉱炉内の温度および CO<sub>2</sub> 分布  
b：コークス比と溶鉱炉内の温度および CO<sub>2</sub> 分布



第24図 c : 溶鉱炉内の温度および CO<sub>2</sub> 分布の変化(a)(b)の一例

となつている。これらの報告の共通的で最も目につく点は、装入物は炉頂から下降するにつれてかなり急速に温度が上昇し、ある程度下降するとそれ以下数米の間はほとんど温度が変化せずさらに下降するにつれて再び急速に温度が上昇している点である。この現象の説明については種々の意見があるが要するにこの温度が変化しない部分においては、なんらかの吸熱現象が生じているはずである、また CO<sub>2</sub> の変化は上記の温度変化に対応した形となつている。

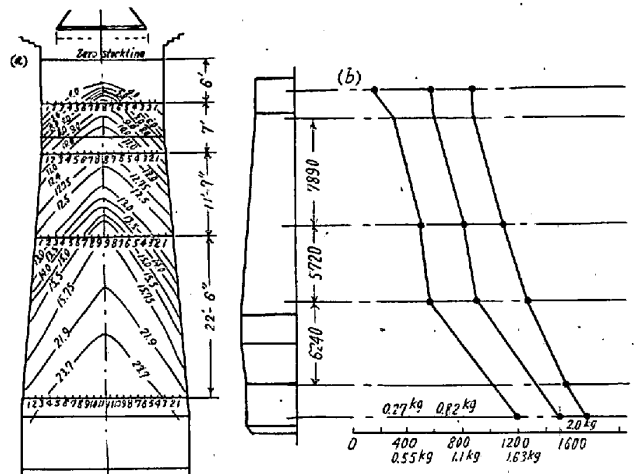


第25図 900°Cでいろいろの炭とCO<sub>2</sub>との反応速度

CO<sub>2</sub>は鉄鉱石の間接還元やCOの分解などによつて生ずるが、一度生成したCO<sub>2</sub>が再びCと反応してCOになることは高炉操作にとって好ましくない。一方この反応は高炉の外観的間接還元率や、炉内における鉄鉱石の還元現象に影響をおよぼすので、還元剤の種類とこの反応の関係を第25図に示した<sup>50)</sup>。

分解炭素、木炭、无烟炭などに比較してコークスは上記反応速度がきわめて小さい。

この理由は灰分中のアルカリ金属の含有量の相違や表面状態の相違によつて説明されている。たとえば上記引用例の場合木炭中の灰分には K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O が 15% 程度あるが、コークスの灰分中にはこれらが 1.7% 程度しかない。また分解炭素中にはこれらが存在しないが



第26図 a : 溶鉱炉内等圧力線図 b : 炉頂圧力と炉内圧力

非常に表面積が大きくCOガスと反応しやすいと考えられる。第26図aは前述第23図と同様に比較的古い報告で KINNEY の調査結果である<sup>32)66)67)</sup>。第26図bは比較的最近の報告であり、炉頂圧が変化したときの炉内圧の変化を示す<sup>68)</sup>。

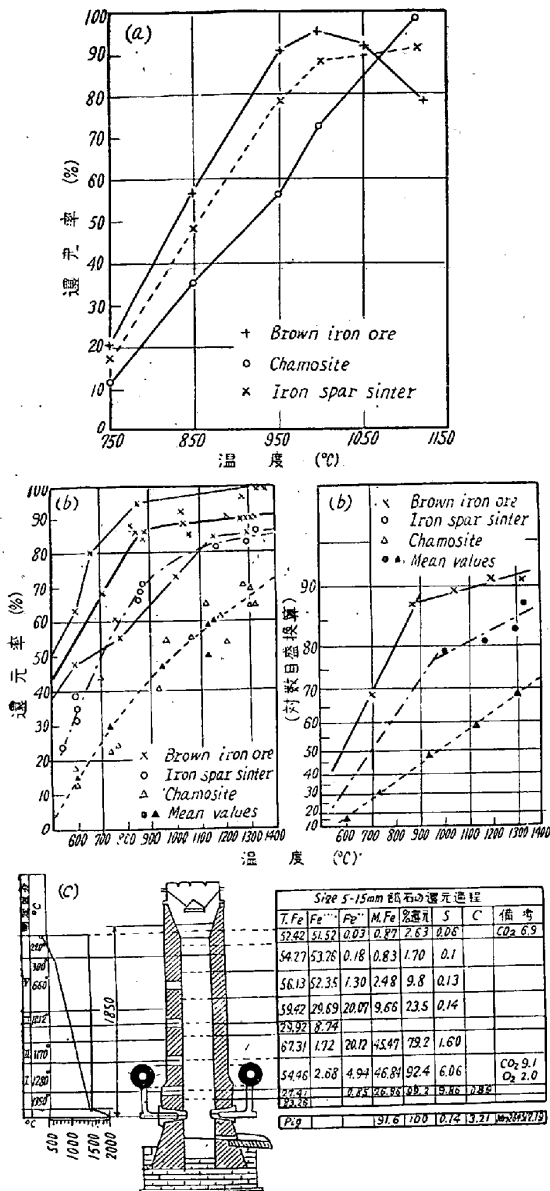
この他にも、いくつかの炉内圧力の変化を示した報告があるが、いずれも同じような結果となつている<sup>30)55)72)73)</sup>。

高炉内におけるガス圧は、もちろん高炉の大きさや装入物の処理状況あるいは送風量などによつて変化するが、その炉内における変化状況は、シャフトの中間部において圧力の低下がいくぶんゆるやかとなり、全体的にはほとんど直線的に変化している。さらにまた炉内に棚を生じたときはもちろんその前後における圧力降下は大きくなつている<sup>30)69)</sup>。

### V. 高炉内における鉄鉱石の還元状況<sup>28~32)</sup>

第27図abcはユーゴスラビアのルウピアナ冶金学研究所において鉄鉱石の還元状態を机上実験および試験溶鉱炉で検討した結果である<sup>28)</sup>。使用鉄鉱石は Ljubia brown ore (赤鉄鉱)、Vares iron spar (焼結鉄)、Slepe chamasite (磁鉄鉱) である。

同図aは70gの粒状鉄石(5mm~8mm)と30gの粉コークスを混合して机上実験を行なつた結果であり、同図bは同鉄石を有効容積0.12m<sup>3</sup>の同図cに示すような小型試験溶鉱炉で吹精した場合の結果である。第27図aの結果は同図bの結果とかなりよく一致している。つぎに800°Cのところでは還元率が35%になる鉄石が、1000°Cのところでは50%の還元率となるような還元時間、温度、ガス成分などの条件のもとで、いいか

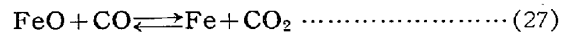
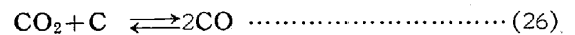


第27図 a : コークス、磁石混合試料の90分後の還元率  
 b : 300mm 炉床径試験溶磁炉内の還元曲線  
 c : 炉を冷却休止した後の炉内還元状況

えれば同一試験溶磁炉で同一操業条件の場合、800°C における還元率が 60% の磁石は、1000°C のところでどの程度還元されるかを、前述第 (25) 式で求めて見ると約 80% となり、第 27 図 b の結果とかなり良く一致する。第 27 図 c の右の表は出鉄直前に試験溶磁炉中に N<sub>2</sub> ガスを吹込んで冷却した後に炉内の還元状態を調べた結果である。600°C ~ 800°C 程度の付近までは金属鉄はあまり生成していないが 1000°C 前後の付近から急激に増加している。実験室における鉄磁石還元の見直しはそ

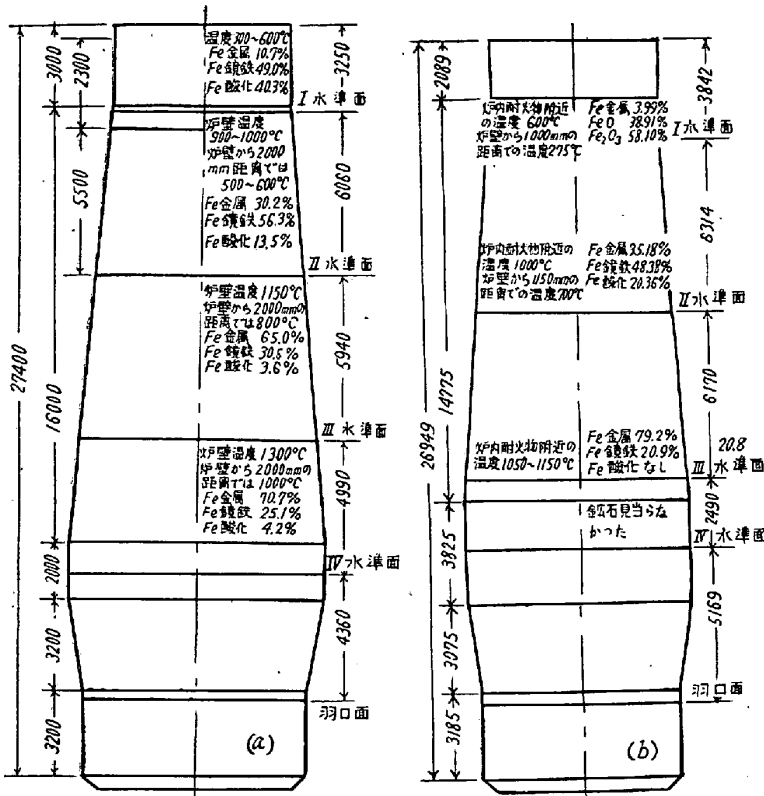
の進行状態に対する一般的な関係を与えるが、実際の高炉ではこれらの机上実験から得られた結果とは種々異なる現象を示す場合がある。たとえば机上実験では磁石粒度が小さくなるほど還元速度が速くなるが、実際の高炉では直径 15~20mm の塊磁石のかわりに 0.5~1mm の粉磁石を使用すると、装入原料中におけるガス流の分布が正常でなくなり間接還元率が低下し直接還元率が増加する。つぎにいくつかの高炉内における鉄磁石の還元状態をしらべた結果を述べつつその検討を行なう。実際的大型高炉について炉内から試料を採取して、その還元状態の推移をしらべた結果も、いくつか報告されているが<sup>29-32)</sup>、その一例を第 28 図 a, b に示した<sup>29)</sup>

これはマグネイトゴルスク工場の高炉(内容積 1180m<sup>3</sup>) およびザポロジスターリ工場の高炉(内容積 1380m<sup>3</sup>) について鉄磁石の還元状態を検討した結果である。炉内の各位置から採取した試料を磁石、コークス、銑鉄、磁滓および石灰に分離した後に分析した。第 1 の水準面はストックライン以下 2.5m であるが、平均還元率は 15.15% および 26.9% である。またこの部分の温度は 600°C 程度でありあまり高くないにもかかわらず金属鉄が 3.99% および 10.7% 生成している。第 2 の水準面では平均還元率は 46.4% および 48.9% であり金属鉄はそれぞれ 35.18% および 30.2% が生成している。第 3 の水準面では平均還元率は 85.8% および 76.6% で金属鉄はそれぞれ 79.2% および 65.0% であつた。マグネイトゴルスクの高炉では朝顔部には磁石は見当らなかつたが、ザポロジスターリ工場の場合磁石の還元はなお完了していない。ただしこの場合 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がなお 4.2% あり第 3 水準面の 3.6% よりも高くなつており試料の間違いということも考えられる。つぎに炉内ガス相は次式の平衡相に対して実際にはどのような成分になつていようか。



第 29 図 a は N. N. ババルイキンがマグネイトゴルスク工場の高炉について垂直方向あるいは半径方向の各位置の温度を測定すると同時にその点の炉内ガスを採取してしらべた結果である<sup>29)</sup>。(27) 式の平衡に近いガス組成は、炉の中心と炉壁の間の最もガス速度がおそくかつ鉄磁石の分布が多くなつている付近に見られた。

炉内温度が上昇し還元が進行するにつれて金属層の厚さが厚くなるので (27) 式の平衡曲線からはなれて、(26) 式の曲線に近づいている。以上のことから第 29 図 b に示すように還元性が良くて低温での還元速度がはや



第28図 a：“ザポロジスターリ”工場高炉の還元過程  
b：“マグニトゴルスク”工場高炉の還元過程

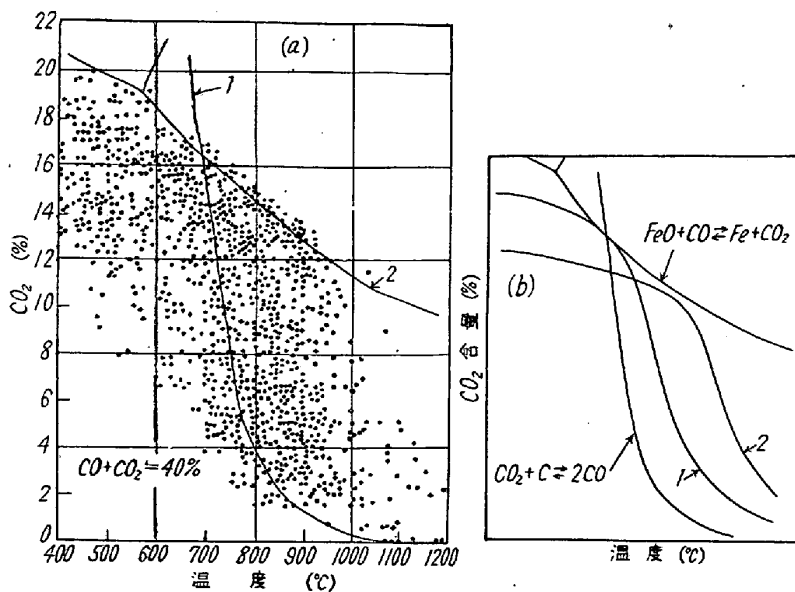
条件の下で還元が行なわれ、より速く還元が終了する。

高炉内における垂直方向の温度変化は第24図に示すように、ある高さの範囲内では変化しない。この部分における温度は、前述のようにコークス比によつてかなりいちじるしく変化する。この理由は炉内ガス中のCO<sub>2</sub>含有量がコークス比によつて変化し、したがつて炉内ガス単位量当りのCO<sub>2</sub>+C=2COの吸熱反応量が変化するためである。この他に上記部分の温度や長さは、溶剤の種類や装入量によつても異なる。たとえば自溶性焼鉄の使用量が増加して石灰石の使用量が減少するとこの部分の温度は高くなる。この理由は、CO<sub>2</sub>+C=2COの吸熱反応がおこる前にCaCO<sub>3</sub>の分解がはじまり、この分解は酸化鉄の直接還元がはじまる付近まで続くためであると考えられる。したがつてこのことからつぎの事柄が推察される。

自溶性焼鉄の装入量が増すと炉内では溶剤の分解につやされていた熱量が減少する。この余分となつた熱量は上部装入物の加熱に完全には利用されないで一部は炉頂から逃げてゆく。また炉の高さ全体にわたつてガス温度が上昇するために、酸化鉄の間接還元に向ましい温度範囲にある期間が短くなる。したがつて自溶性焼鉄の使用量が多く、また炉頂温度が高くて、炉頂ガス成分が(27)式の平衡組成に近い場合には、コークスの反応性を高めて高炉の上部におけるガス中のCO濃度を高め、かつ炉頂温度を低下させることは、炉内の上部における間接還元を促進することになり、さらに高炉能率の向上をもたらし得る可能性もあるといわれる<sup>30)</sup>

実際の高炉内における鉄鉱石還元の推移は、第28図に一例を示したように鉄鉱石は炉上部に装入されると速かに還元されは

じめ、炉の上部では(5)、(6)式の反応が速かに進行する。これにくらべ(4)式の反応は比較的におそいため金属鉄はFeO量の増加に対して少量である。しかしながらシャフトの中頃まで降下してくると温度の上昇とともに還元速度は速かとなり、全鉄量の約60%程度が金



第29図 a：高炉内ガス中CO<sub>2</sub>%と(1)CO<sub>2</sub>+C $\rightleftharpoons$ 2CO  
(2)FeO+CO $\rightleftharpoons$ Fe+CO<sub>2</sub>  
b：還元性の良い鉄石(1)および悪い鉄石を使用した場合のCO<sub>2</sub>%の変化

い鉄石を使用した場合は、還元性がわるい鉄石を使用した場合よりも炉内温度が上昇するにつれて速かにCO<sub>2</sub>含有量が低下するであろうと考えられる。すなわち、装入鉄石の還元性を向上させることは炉の下方での還元面の負担を減少させ、炉の下腹部におけるCO<sub>2</sub>濃度が低い

属鉄にまで還元される。さらに下降してシャフト下部にいたると金属鉄の量は全鉄量に対して約 90% 程度となる。さらに下降して炉腹部にいたると、未還元鉄の量は非常に少なくなり全鉄量に対して数 % となる。この炉腹部における未還元の量は、N. N. ババルイキンによると、主として平炉滓によつて炉内にもたらされるフェアライトと密接な関係があると推定され、平炉滓の装入量とともに増加する<sup>30)</sup>。この未還元鉄はボッシュ・スラッグ中に吸収溶解された後、高温の固体炭素によつて還元される。このようにして装入物がシャフト下部または炉腹部に到達するところには、すでに金属質および非金属質の大部分は分離し、初期銑鉄および初期スラッグ形成の準備はほとんど完了していると考えられる。この際の初期銑鉄はおそらく S 含有量が高く、かつ十分加炭されて、分離不十分の初期スラッグを含むものであろうと考えられるが、実際に炉内より採取された試料の分析結果として、つぎのような値が報告されている<sup>30)</sup>。C: 3.01%, Si: 0.16%, Mn: 0.73%, またこの際の初期スラッグは上記のごとく比較的多量の未還元鉄を含み、多くの細かいスラッグ粒からできている。装入された鉱石は上述のごとく溶解層に到達するまでにその大部分が還元されている。一方実際の高炉について直接還元率を計算すると数十パーセントの値となる。これらのことおよび前述の炉内温度曲線から、高炉内においては、実際には鉄鉱石の還元は大部分が間接還元されるが、生成した CO<sub>2</sub> のかなりの量がソリューション・ロスによつて再び CO となるために、外観的には直接還元率が数十パーセントとなつてあらわれるものと考えられる。炉内における実際の直接還元と上記外観的直接還元とは、熱的にはいずれも大きな吸熱反応であることに変わりがない。しかしながら炉内現象の面から両者は大いに異なる。すなわち、後者は炉内の比較的上部で進行し、したがつて炉内ガスの温度を下げ、炉頂温度を下げるにすぎないが前者は溶解帯あるいはその付近の温度を下げるために炉況と密接な関係があると考えられる。この実際の直接還元の量は、前述のように装入物の種類はもちろん装入物の粒度分布、通気分布、温度分布およびその他の操業条件などによつて異なる。またこの実際の直接還元の量とボッシュ・スラッグ中の酸化鉄の量とは密接な関係があり、かつボッシュ・スラッグの温度と其中的酸化鉄の量とが炉況に大きく影響するものと思われる。

たとえば送風中の酸素を富化した場合には、シャフト内の温度が下がりがつ装入物の降下速度が速くなるために鉄鉱石の直接還元量が増加する。このため溶解帯は下方に移動し、ボッシュ・スラッグの流動性が低下するた

めに、溶解生成物の炉床への降下量の増大とあいまつて棚吊回数が増大するといわれる<sup>75)</sup>

以上実際の溶鉱炉内の還元条件について述べたが、近時高圧操業の試験、ガスまたは油の炉内吹込などが実施される機運にあり、これらと関連して炉内反応の究明はさらに研究の余地があり、とくに朝顔部の還元機構についてはなお未解決の点が存する。

## VI. 結 言

高炉内における鉄鉱石還元の状態を理論、机上実験、実際の炉内の還元条件、および実際の炉内における還元状態の順で検討してきた。これらの事柄に対する調査、あるいは研究報告は非常に多いがその条件が複雑に変化するために、その報告も種々ことなつてきている。このため、ここではできるだけ多くの実際に報告されたデータを引用して検討するように心掛けたが必ずしも十分とはいえない。しかしながらこれらを通してそれぞれの高炉における鉄鉱石の還元状態を概念的にでも推測するのに参考となれば幸いである。(昭和 36 年 4 月寄稿)

## 文 献

- 1) A. E. EL-MEHAIRY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955) 3, p. 219
- 2) J. R. Lemis: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 172 (1947), 27
- 3) T. L. JOSEPH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 120 (1936), 1
- 4) C. A. ZAPFFE, O. G. SPECHT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1946) 1, p. 237~280
- 5) 東北大学: 学振第 54 委, 第 34 回(1954-12)316
- 6) 名古屋大学: 学振第 54 委, 第 34 回 (1954-12) 311
- 7) 富士・室蘭: 学振第 54 委, 第 32 回 (1954-4) 283
- 8) 八幡製鉄: 学振第 54 委, 第 35 回(1955-4) 334 第 36 回 (1955-6) 351, 第 37 回 (1955-11) 377
- 9) 富士・広畑: 学振第 54 委, 第 34 回 (1954-12) 318
- 10) 住友金属: 学振第 54 委, 第 34 回(1954-12)313
- 11) 富士・釜石: 学振第 54 委, 第 34 回 (1954-12)315 第 35 回 (1955-4) 337
- 12) 日立金属: 学振第 54 委, 第 36 回 (1955-6) 350
- 13) 池野, 萩原: 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 843
- 14) 池野, 萩原: 鉄と鋼, 41 (1955) 8, p. 847
- 15) 鶴野, 高橋: 鉄と鋼, 41 (1955) 9, p. 1002
- 16) 富士・室蘭: 学振第 54 委, 第 36 回(1955-6) 352
- 17) 庄野: 鉄と鋼, 44 (1958) 3, p. 299
- 18) 川崎製鉄: 学振第 54 委, 第 40 回 (1956-12) 418, 第 41 回(1958-4) 487, 第44回(1958-4)487

- 19) 九州大学: 学振第 54 委, 第 34 回 (1954-12) 310, 第 35 回 (1955-4) 333
- 20) 富士・広畑: 学振第 54 委, 第 32 回 (1954-4) 287
- 21) 尼崎製鉄: 学振第 54 委, 第 34 回 (1954-11) 317
- 22) 佐々木: 鉄と鋼, 39 (1953) 11, p. 1221
- 23) C. REKAR: Iron & Steel, 27 (1954), Jan. p. 31~33
- 24) O. STELLING: J. Metals, 20 (1958), April p. 290~295
- 25) 藤井: 鉄と鋼, 39 (1953)3, p. 290
- 26) F. OLMER: J. Phys. Chem., 47 (1943), p. 317~325
- 27) 平川: 鉄鋼製造法の研究
- 28) C. REKAR: Iron & Steel, 27(1954), p. 31~32
- 29) N. I. KRACAUTZEU: 製鉄理論
- 30) N. N. ババルイキン: 高炉製鉄の物理・化学的基礎と最新の実際製鉄 p. 251~275
- 31) B. I. キタエフ: 高炉製鉄の物理・化学的基礎と最新の実際製鉄 p. 232~250
- 32) 和田亀吉: 実際製鉄法
- 33) DURRER: Verhütten von Eisenerzen.
- 34) A. GOKCEN: AIME. (1956) p. 1558
- 35) SCHMARZ, DURRER: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932) 6, p. 228
- 36) J. CHIPMAN: Metals Technology, (1937) p. 784
- 37) M. CONNACHIE: Blast Furn. & Steel Plant, 22 (1934) Oct.
- 38) J. WILLEMS: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957) 7, p. 367~371
- 39) J. WILLEMS: Stahl u Eisen, 76 (1956) p. 1404
- 40) K. W. MITT: Inst. Eisenforsch, 5 (1928)
- 41) N. G. マハンエーク: 高炉製鉄の物理・化学的基礎と最新の実際製鉄法 p. 232~250
- 42) 八幡製鉄: 学振第 54 委, 第 40 回 (1956-12) 420
- 43) 児玉, 重見, 東: 鉄と鋼, 49 (1960)10, p.1138
- 44) 石光, 重見, 東: 鉄と鋼, 45 (1959)9, p. 894
- 45) W. JANDER: Z. Anorg. u. Allg chem., 163 (1927) p. 1
- 46) G. TAMMAN: Z. Anorg. u. Allg Chem., 161 (1927) p. 108
- 47) 日立金属: 学振第 54 委, 第 39 回 (1956-7) 415
- 48) 高橋, 鶴野: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 1015
- 49) ヴ・ヤ・シレル: Stal, (1958) 3, p. 193
- 50) G. I. チュハロフ: 高炉製鉄の物理・化学的基礎と最新の実際製鉄, p. 21~64
- 51) J. H. STRASSBUEGER: Iron & Steel, 31 (1958), Oct. p. 491~495
- 52) J. P. CALCLOUGH: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 189 (1958), June p. 113~124
- 53) 神原, 藤田: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1136
- 54) 神原, 藤田: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1134
- 55) M. A. SHAPAVALOV: Iron & Coal Trades Review, (1959) Sep.
- 56) S. GLASSTEN: The theory of Rate Process, (1941)
- 57) F. A. フイリチヴィチ: Stal, (1956), 12, p. 1061
- 58) E. DIEPSHLAY: Arch. Eisenbüttenw., 10 (1936) 11, p. 179~181
- 59) O. R. RICE: Iron & Coal Trade Review, 13 (1959) 11, p. 846
- 60) M. TENENBAUM: Iron & Steel, 31 (1958) Oct. p. 491~496
- 61) 富士・広畑: 学振第 54 委, 第 43 回 (1957-12) 479
- 62) T. N. JOSEPH: AIME (Iron steel din), 140 (1940), p. 106
- 63) 沢村: 理論鉄冶金学 (基礎理論), p. 376
- 64) O. R. RICE: Blast Furn. & Steel Plant, 35 (1947), p. 89~91
- 65) SWEETSER: Blast Furnace Practice.
- 66) U. S. Bureau of Mines Tech., p. 1929
- 67) G. HEYNERT: Stahlu Eisen, 79 (1959) 10, p. 29
- 68) : Iron & Coal Trade Review July (1957), p. 211~214
- 69) 石光, 重見, 斧: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 186~187
- 70) W. JANKE: Stahl u Eisen, 80 (1960) 12 p. 781~788
- 71) T. L. JOSEPH: J. Metals, 191 (1951) 1, p. 37~43
- 72) S. ERGUN: Ind & Engin. Chem., 45 (1953), p. 447~485
- 73) P. THIERRY: Iron & Coal Trade Review, 162 (1951) 5, p. 1199~1205
- 74) J.R. LEWIS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 172 (1947), p. 27~41
- 75) M. A. STEFANOVICH: Stal, (1960), 8, p. 680~683