



Table 1. Pellet size and chemical analysis of Indian ore and pure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Weight (g)	Size (mm φ)	Condition of sinter
Pure Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	2.0~3.0	14~16	1250°C at 30min
" " (Zyunsei)	2.3~2.8	12~14	
Indian ore	2.0~4.0	14~18	
	4.0~6.7	13~16	

Chemical analysis of Indian ore

T·Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Mn	P	S
65.62	3.64	0.06	0.43	1.56	0.07	0.06	0.061	0.011

Pure Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)			Pure Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zyunsei chemical)		
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.013	0.014	0.013	0.67	0.033	0.189

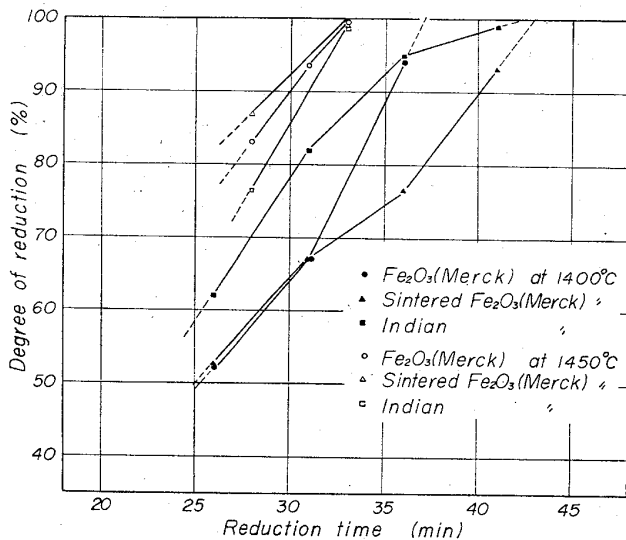


Fig. 2. Relation between the degree of reduction and the reduction time at 1400°C and 1450°C.

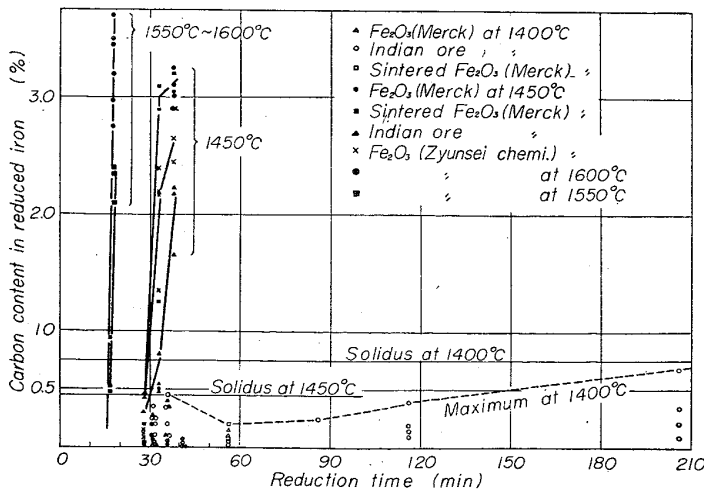


Fig. 3. Relation between the reduction time and the carbon contents in the reduced iron at each temperatures.

還元部分を還元する。このときに求めた水素での還元率から、はじめにタンマン炉内で還元された割合を逆算して間接的に求める。所定温度、所定時間での還元は試料 1 個につき 1 回の実験を行ない、各温度時間について 4~6 個を平均する。

供試料：実験は Table 1 に示した種類のペレットについて行なった。このうち還元率についてはメルク製純 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびインド鉱を用い、吸炭実験にはこのほかに国産の純 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても行なった。

3. 実験結果および考察

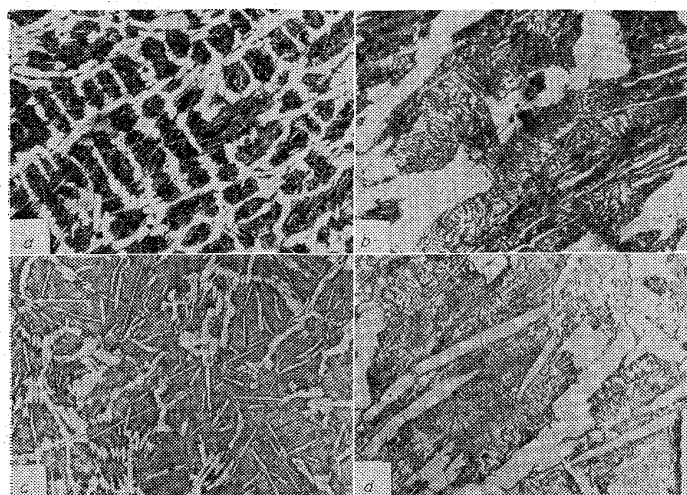
3.1 還元率について

Fig. 2 に 1400°C と 1450°C での還元率と還元時間の関係を示す。Fig. 2 の図中の点は、Fig. 1 の還元温度・時間曲線に沿って所定温度 (1400°C および 1450°C) に達した後、その温度に保持し続ける場合の還元率の変化を示している。なお、Fig. 1 中の加熱曲線 (b) の昇温途中での還元進行状態は 1000°C に達したときが 6.1%、1300°C になったときが 49.4% である。

2~6 g 程度のペレットについての本実験の結果によれば、Fig. 2 にみられるように高温では還元が速く進行する。メルクの純 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生ペレットでは常温から 1400°C まで 26min、1400°C になってから 10min、計 36min の還元時間で 100% 近くまで還元される。またメルクの焼成ペレット (1250°C で 30min 間焼成) やインド鉱の生ペレットでは、常温から 1400°C まで 26min、1400°C になってから 15min、計 41min で 100% 近くまで還元される。還元温度が 1450°C になると、メルクの Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でも、インド鉱でも常温から 1450°C まで 28min、1450°C になってから 5min、計 33min でほとんど 100% 還元される。

3.2 還元鉄への吸炭について

次に還元鉄への吸炭状況を見るために、還元試料の炭素分析を行なった。Fig. 2 において還元温度 1400°C に保持した試料は、いずれも 45min 以内に 100% 還元している。これらの試料は、コークス中で 1400°C に達してからその温度に 3 hr 保持しても、鉄中の炭素含有量はわずか 0.5% 前後しか入

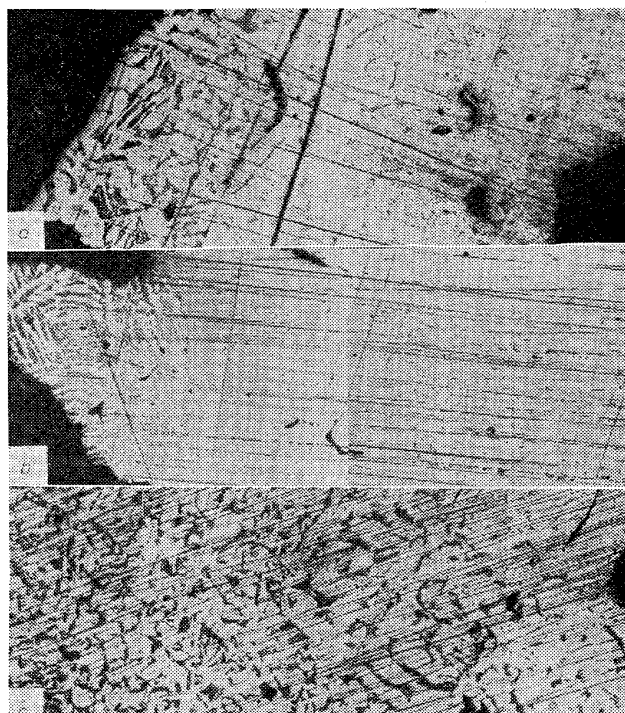


×180, etched                      ×820, etched  
 a), b) C=2.91%, at 1450°C  
 c), d) C=2.23%, at 1450°C                      (1/2)

Photo. 1. Microstructures of reduced iron at 1450°C.

っていない。これを Fig. 3 に示した。Fig. 3 で 1400°C に達してから 10~15 min の試料中の炭素が、60~120 min の試料よりやや高値を示すのは、短時間加熱のものは還元鉄の焼結がまだあまり進行せず、還元鉄間に脈石や微小コークスなどがはさまり、炭素分析試料の調製時に十分除去できないためによるものと思われる。このようなことを考慮にいれても 1400°C で得た試料には炭素がほとんど 0.5% 以下しか浸炭していない。これに反し還元温度が 1450°C になると、Fig. 3 に示されるように還元鉄中への吸炭は異常に急速に増加し、1450°C に達してからわずか 10 min 間で一挙に 2~3% 程度を吸収している。このときの還元鉄の形状は、1400°C の場合には 3 hr の還元を行なった後でも既報のごとく中空の鉄球を保ち、還元鉄が溶融した形跡は認められない。しかし還元温度 1450°C で実験を行なったものについては既報のごとく、還元鉄は溶融して中空でない塊状の鉄ができた。次に Fig. 1 の (a) 曲線に沿って 1550°C、1600°C まで加熱還元して得られる溶融鉄塊中の炭素は、1550°C に達して 1 min 間保持して得た溶融鉄塊には 2~2.5% 程度吸収され、(a) 曲線上にて 1600°C に達したものでは 3.5% 前後まで吸収している。

Photo. 1 と 2 に 1400°C と 1450°C 以上で吸炭した鉄の顕微鏡組織を示す。Photo. 1 (a)~(d) は 1450°C 以上で得た溶融鉄塊の組織で C=2.0% 以上のものである。この写真に示すような組織は試料の全面にわたって観察される。Photo. 2 (a)~(c) は 1400°C でコークス中で長時間加熱をして得られた中空鉄球の鉄殻部分 C=0.5% 以下のものを示したものである。この試料では炭素含有量の低い組織を示している。しかもこのようにして得た鉄殻の浸炭組織は均一ではなく、場所によつては同じ腐食条件であるにもかかわらず浸炭の形跡の認められないところもある。特に浸炭組織は鉄殻の外側において多く認められ、鉄殻の内部にゆくにしたがつて少なくなっている。すなわち鉄殻外側の白色フェライト組織の間にあるパーライト組織は鉄殻の内側にゆくにしたがつて少なくなっている。



×180, etched  
 a) C=0.02%, at 1400°C  
 b) C=0.48%, at 1400°C  
 c) C=0.38%, at 1400°C                      (1/2)

Photo. 2. Microstructures of carburized iron shell formed at 1400°C.

### 3.3 吸炭についての考察

以上のごとく、還元鉄への炭素吸収の状態は Fig. 3 に示されるように 1400°C と 1450°C では全く異なる現象であり、還元鉄への炭素吸収が両者の間で全く異なる機構によつて起きるものと考えられる。すなわち 1400°C での浸炭は拡散による固体浸炭で進行するが、温度が 1450°C 以上になると鉄は固相線を超えて、液相を伴う吸炭反応によつて炭素が鉄中に吸収されるものと思われる。なぜならば、Fe-C 系状態図によると、1400°C における  $\gamma$  固溶体の固相線は C=0.75%<sup>7)</sup> であつて、実験の結果 1400°C で 180 min の還元でもこの値に達していない。ところが温度が 1450°C になると、状態図の固相線は C=0.4%<sup>7)</sup> になつている。実験の結果では 1450°C に達して 5 min 間経過すると炭素含有量は 0.5% 前後になる。このために 1450°C 以上の温度域では 1400°C にくらべて還元鉄は容易に固相線を超え、液相を伴いやすくなつている。したがつて本実験の 1450°C の試料は、液相を伴う吸炭反応によつて鉄中の炭素含有量が急速に高まつているが、1400°C の試料は、固相のみであり拡散による固体浸炭であるから炭素含有量が高くなりにくい。したがつてまた高温でも炭素含有量が低く保たれて溶解しにくい。

鉄鉱石またはペレットをコークス中で 1400°C 付近の温度で還元する際に、中空鉄殻を形成することを前回は報告したが、その形成機構を考えると、高温における純 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または鉄鉱石のペレットは急速に還元し、完全に還元したコークス中の鉄は、1400°C の高温に長時間保持されても浸炭が急に進行することなく、鉄は固体の状

態を維持し、外殻の鉄は漸次焼結し、ペレット中央部に生じている穴孔が発達し、中空鉄殻を形成するものと考えられる。

4. 結 言

6g 程度のペレットについて 1300~1600°C までの間の還元率と吸炭についての定量的実験を行なった結果、次のことがらを明らかにすることができた。

(1) 本実験装置による還元実験では、1300°C 以上の高温では鉄鉱石は急速に還元され、1400°C では常温から 1400°C まで 26 min, 1400°C になつてから 15min 計 41 min でほとんど 100% 近くまで還元される。温度が 1450°C になると、常温から 1450°C まで 28min, 1450°C になつてから 5 min, 計 33 min でほとんど 100% 還元される。

(2) 還元鉄が炭素を吸収して銑鉄となるとき、1400°C と 1450°C では異なつた機構で炭素を吸収する。すなわち還元温度 1400°C では固体浸炭によつて進行しその浸炭はきわめておそい。しかし還元温度 1450°C 以上では還元鉄は固相線を超えやすく、液相を伴い急速に吸炭する。

(3) 以上の点から、銑鉄の生成機構の一部、ならびに高温還元の際に生ずる中空鉄殻形成の機構を解明することができた。

なお本研究のテーマは東京大学名誉教授田中清治博士の示唆されたものであり、研究については東京大学雀部高雄教授の指導を受けた。

文 献

- 1) H. L. SAUNDERS, H. T. TRESS: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 157(1947), Oct. p. 215
- 2) T. E. DANCY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951) Sept. p. 17
- 3) 下川, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 319
- 4) 江本, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1629
- 5) 江本, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 755
- 6) 江本, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 675
- 7) 鉄鋼便覧, (1962) 付 5, 1, 6図

669, 162, 283 ; 669, 162, 263, 45

: 669, 775

(47) 高炉におけるイオウの分配

八幡製鉄, 東京研究所

瀬川 清・常富 栄一  
○中村 泰・鈴木 宏昌

Distribution of Sulfur in Blast Furnace.

Kiyoshi SEGAWA, Eiichi Tsunetomi,  
Yasushi NAKAMURA and Hiromasa SUZUKI.

1. 緒 言

溶融銑鉄とスラッグ間のイオウの分配に関して数多くの学術的研究結果が報告されているが<sup>1)~4)</sup>、銑鉄、スラッグの個々の構成成分の脱硫におよぼす効果を系統的に解析した報告例は少ない。そこで、筆者等は高炉の脱硫の問題を調べるために、実際の銑鉄、高炉スラッグの成分を中心として各成分を系統的に変動させ、イオウの分配を測定して、脱硫に関する実験式を作ることを試みた。

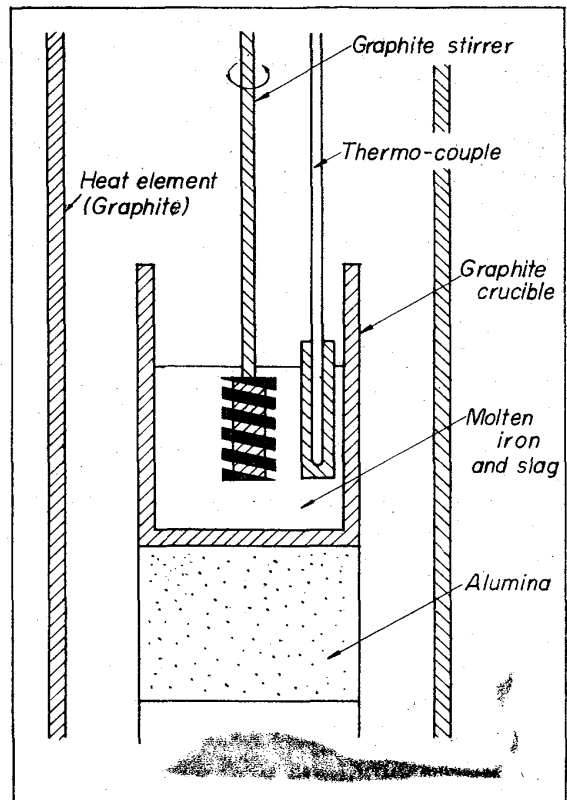


Fig. 1. Experimental apparatus.

2. 実 験

2.1 実験装置

反応装置の概略を Fig. 1 に示した。加熱炉は内径 100 mm 長さ 800 mm の黒鉛円筒を加熱体としたタンマン炉 (40 kVA) を使用した。炉内の中央部約 60 mm は ±5°C (1500°C) の均熱帯があり、この部分に黒鉛のつぼ (内径 50 mm, 深さ 150 mm) を置き、スラッグと銑鉄を溶解した。反応中は Fig. 1 に示したような黒鉛棒で毎分 300 回転程度で攪拌を与えた。反応温度は 1500°C で、温度測定は熱電対 (PR 6-30) で行なつた。スラッグによる腐食を防止するために、アルミナ保護管の先端 70 mm の部分は黒鉛の筒をはめて使用した。オン・オフによる温度制御を行ない、変動は ±5°C 以内であつた。ただし、熱電対の劣化が激しく 1 回の実験 (7 hr) で約 10°C 程度の起電力の低下を示すが、特に補正は行なわなかつた。

2.2 試 料

(1) 銑鉄: 黒鉛のつぼ中で電解鉄を 1500°C で溶解して、棒状に鑄込み、粉碎したものを使用した。添加した Si は試料中で 0~2.0% (反応終了後は 0.8~3%) 程度である。S は硫化鉄の形で添加し 0.2~1.0% (反応終了後は 0.006~0.1%) 程度である。

(2) スラッグ: スラッグは塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub> 1.1~1.4), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5~30%), MgO (0~15%) の値を調整して黒鉛のつぼ中で溶解、粉碎したものを使用した。MnO は反応実験の際、必要量を上記のスラッグと混合して使用した。スラッグの使用量は、銑鉄に対して 1/2 か 1/3 の量とした。

2.3 実験時間, 雰囲気