

らず軟化開始温度に顕著な差が出てない。むしろ講演大会でも述べたように還元軟化速度のほうが荷重により大きく影響されている。

またこの程度の温度域ではスラグ化などの脈石鉱物の挙動に起因すると考えるよりもむしろ還元によつて成生された金属鉄が加熱により可塑性をおびてくるからで、 $2\sim 4\text{ kg/cm}^2$ の荷重域では、金属鉄の成生量が同じであればその軟化開始温度はほぼ同じだと考えている。

講演 39: 52 (1966) 9, p. 1350~1362

高炉装入物性状の高炉操業におよぼす影響
(高炉装入物の性状に関する研究—Ⅰ)

富士広畑 高城 俊介

【質問】 住金東京 河西 健一

軟化開始温度の極端に異なる鉱石の配合は、棚吊を起しやすいか。

【回答】

この問題について、われわれは経験的につかんでいない。しかし、ごく一般的に考えると、シャフトのある部分で軟化した鉱石と、いまだ塊状を保った状態の鉱石とが共存する場合には、骨材をバインダーで固めたごとき状況となつて、炉況変調の原因となることは想像できる。

逆に、軟化開始温度が高いもののみ、あるいは低いものみの場合はどうかと云えば、まず高いものみの場合はほぼ問題がなからうと推察される。しからば、低いものみの場合はどうか。当所の経験では、焼結鉱配合率が100%近い場合、炉況的に悪くて固まるという経験はない。焼結鉱は軟化開始温度の低い部類に属する。したがつて、低いものみの装入も問題はないと云えよう。

要するに高くても、低くても均一性が高炉装入物には要求されるのではないかと考える。

【質問】 八幡技研 児玉 惟孝

Softening Rate は、実際の高炉装入物の性状として操業上いかなる意味をもつているか。

【回答】

Softening Rate は、その定義から云つて、膨張率の高いものほど、また収縮速度の大きいものほど、大きい。

膨張の激しい場合は、通気性の阻害、棚吊という現象を生ずる。

収縮速度が大きいということは、荷重を持ちこたえる力が急速に弱くなるということであり、これも棚スリップの原因となる。

講演 49: 52 (1966) 9, p. 1367~1370

$\text{H}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ 混合ガスによる鉄鉱石の還元について
九大工 桑野 禄朗

【質問】 東大工 松下 幸雄

還元後ガス組成に関しとくに水性ガス反応に着目して
 $\alpha = K_a / K_p \times 100\%$

K_p : Theoretical, K_a : Observed

湯圧 vs. α 図にて $\text{H}_2\%$ Parameter による表現中いかなる意味かが不明であるように思われるがこれをどのように解釈するか。

【回答】

$\text{H}_2 + \text{CO}$ 混合ガスによる還元を行なう場合 H_2 および

CO による還元量を厳密に区別して定量することはむずかしいとされている。これは H_2 , CO ガスによる酸化鉄の還元反応と同時に水性ガス反応が起こるためと考えられる。そこでこれらの反応が区別できるならば炉内反応を推定する上に非常に有利となる。その手がかりの一つとして反応がどの程度平衡に近づいているかを知るため平衡到達度を考えこれを α とし、 $\text{H}_2\%$ 還元温度ごとに α 対還元時間曲線を求めた。

【質問】 住金中研 中谷 文忠

(1) 実験装置についてお尋ねする。

ご使用になつたような方法では還元後ガスの CO_2 と H_2O を完全に分離定量できないのではないかと考えられるがどうか。

すなわちシリカゲルU字管で H_2O の吸収分離を行なつておられるが、この場合かなりの量の CO_2 が同時に吸収され、これが水素の還元率を見かけ上高くするのはないか。

また、この結果 CO の還元率が低く表わされるようになるのではないか。これらの誤差は $\text{H}_2\%$ の少ないところほど大きな割合であらわれるはずと考えられるが)

(2) 実際 BF で CO および H_2 の利用率はほぼ同様に約 40% 内外の値である。

この実験装置のごとき層厚のもので H_2 の利用率が 40% 程度であることは肯定しがたいように考えるがどうか。

(1 で述べたごとく CO の還元まで H_2 の利用率の中に入つていると考えられないか)。

【回答】

(1) 御意見のごとくシリカゲルU字管中に H_2O , CO_2 共存ガスを通過させると H_2O の吸収と同時に、 CO_2 も一部吸収されるので、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 混合ガスによる還元時の H_2O 定量用にシリカゲルを使用するのは望ましくない。できれば CaCl_2 , P_2O_5 を吸収剤としたほうがよいようである。

われわれの実験ではガス流量を湿式ガスメーターで測定した関係上、炉内圧をできるだけ小さくするため、やむおえず少量のシリカゲルを使用した。使用にさいしてはよく乾燥したものを使い、吸湿前後の秤量前に約 10 min 間 N_2 ガスを通すことにより CO_2 吸収の影響を実験誤差の範囲にとどめることができた。

(2) H_2 2% の場合に利用率が特に高い理由としては回答(1)で述べた範囲内で H_2 利用率が高くなり、 $\text{H}_2\%$ の少ない所ほど高くなつていものと考えられるが、なおほかの原因については今迄のところ、はつきりしていない。

講演 50: 52 (1966) 9, 1370~1372

鉄鉱石の還元における脈動の効果

鋼管技研 山田 幸夫

【質問】 東大工 松下 幸雄

脈動効果について、要因は単に周波数、流速のみで解析し得るものか、実験において圧力分布が測定されているので還元ガス流体特性としての取扱いが望ましいように思うがどのように考えるか。

【回答】

今回の脈動還元試験においては、脈動発生装置の關係上還元ガスの圧力振巾は一定にして実施した。すなわちこの装置で得られる最大振巾の条件で還元ガスに脈動を与えたものである。したがって本実験では、周波数と流速の影響しか考えていないが、振巾の大きい脈動ならば、異なつた実験結果が得られたかもしれない。

【質問】 東大生研 原 善一郎

Pulsater が無い時の圧力変動は確認されたか。

【回答】

この還元実験においては、Pulsater が無いときも、脈動時と同じ装置、すなわち、プレッシャー・ヘッド、ストレーン・メーターおよびシンクロスコープを使用して、系内の圧力変動を測定した。このときは、この測定装置の精度では検出されるような圧力変動が認められなかつた。

講演 53: 52 (1966) 9, p. 1375~1377

還元速度式の小型シャフト炉への適用 (溶鉄炉シャフト部における還元過程に関する研究—Ⅲ)

八幡本社 稲垣 憲利

【質問】 川鉄千葉 福武 剛

Fe_2O_3 または Fe_3O_4 の還元は、通常 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ の各 step で行なわれるとされているが、ここで使用された還元式は Ce に $FeO-Fe$ のガス平衡成分を使用しているが上記の点と関連して計算上の過程を詳細にご教示下さい。

【回答】 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ の段階を経る反応とは、鉄石全体が各 step を経る状態と解釈すると、ガス成分はそれに見合ったものである必要がある。すなわち $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の反応域では $FeO-Fe$ と平衡な $CO-CO_2$ 成分より CO が低く、かつ $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ と平衡な $CO-CO_2$ 成分より CO が高くなければならない。もしこの反応域で $FeO \rightarrow Fe$ と平衡な $CO-CO_2$ 成分より CO が高くなると $FeO \rightarrow Fe$ の反応が進みうるので Fe_3O_4 , FeO , Fe が同時に共存することになる。

還元がある程度進行して FeO のみの組成の状態となつたと仮定すると、鉄石の還元率はおよそ 30% 前後となり、簡単な物質バランスの計算で、現在の一般の高炉データから逆算して $CO/(CO+CO_2)$ は 0.70~0.75 となり、 $FeO \rightarrow Fe$ と平衡するのは $Fe-C-O$ ダイアグラムから 900°C 以上、あるいは 1000°C 前後をみられる。ところが、実際の高炉内の実測データによれば、炉内ガス成分は CO が高く $Fe-C-O$ ダイアグラムで Fe side にあり¹⁾²⁾、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ のみの反応を許容する条件ではないとみられ、 Fe , FeO , Fe_3O_4 ないし Fe_2O_3 の共存状態で鉄石は高炉内を進行するのではないかと思われる。

共存すると考えた場合、トポケミカル反応を仮定すると、同一鉄石内に 3 つの界面 (外側から $Fe-FeO$, $FeO-Fe_3O_4$, $Fe_3O_4-Fe_2O_3$) を考えることになる。これら 3 つの界面の進行速度を別々に計算する方法が最も適正かと思えるが、正確な速度式を得ることはきわめて困難だと思われる。たとえば $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の反応の場合、 $Fe_3O_4 + CO \rightarrow FeO + CO_2$ か、 $Fe_3O_4 + Fe \rightarrow FeO$ (厳密に

はイオンの形)か、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO + O$ かの識別からはじめねばならない。

本報ではあえてこれらの解析をせず (本報の目的ではない)、実際に鉄石を種々の $CO-CO_2$ 雰囲気中で各温度で還元して、最も律速となる気固反応はどれか調べた結果、 $FeO-Fe$ の反応が最も $CO-CO_2$ の影響を受けているとみられたので、Ce の値としてその平衡値を採用した。文献例からみれば $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ は Fe イオンの移動によるという説が多いと筆者は考えているが^{3)~6)}、正確には厳密な実験を行なわねばならないと考える。また、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の反応は、低温において CO 濃度が低くてもきわめて早く、反応速度を数式化できなかつたので、計算では反応終了点の仮定をおいて行なつた。それ以降の高温部の計算 ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe$) は、反応速度式は mm/min の単位でまず計算し、反応界面の進行部はすべて $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ になつたとして還元率を計算した。反応界面より内側の FeO 層の厚さはきわめて薄いと仮定したわけである。

【質問】 東大工 松下 幸雄

論旨の基礎になつている還元反応速度式の物理化学的意味はどのようなものか。とくに Activation energy の処理について明確にご説明いただきたい。

【回答】 トポケミカル反応で還元が進行し、反応速度は反応界面面積に比例すると考えると次式が得られる。

$$r_0 d_0 (1 - (1 - R_f)^{1/3}) = Kt$$

ただし、 r_0 は鉄石半径、 d_0 は密度、 R_f は還元率、 t は時間、 K は反応速度恒数である。この K が温度によつてどう変わるか、ガス成分によつてどう変わるかが問題となる。

絶対反応速度論によると⁷⁾ 表面にて進行する反応の速度は次式で表わされる。

$$Ra = (\pi C) K'$$

Ra は表面の単位面積に単位時間当たり反応の起こる数であり、 (πC) は反応部分の濃度の積、 K' は比反応恒数。この K' は次のように表わされる

$$K' = K \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R}$$

K は transmission coefficient, k は Boltzmann 常数, h は Planck 常数, ΔH^* と ΔS^* はそれぞれ反応のエンタルピーとエントロピー。

これらの値を正確に求めるには反応面の roughness factor や活性部分数あるいは shape factor を知る必要があり、実際問題として不可能と考えられる。本報ではこれら基礎的検討は行なわず、反応速度恒数の K の温度変化を $K'Te^{-\Delta H/RT}$ の形で表わし、実際に種々の鉄石を温度を変えて還元し、統計的に処理して K' および ΔH を求めた。したがって K' および ΔH の物理的意味については特に明確化してないが、各文献に用いられる言葉を借りて表わしたわけである。実際の鉄石は種々の形状をしており、また同一鉄石でも異なる性状を有するものを含んでいるので、高炉に应用する場合は統計処理の要素の入ることは、やむを得ないと思える。高炉の条件内で実測値に最も近い値を示すように各常数を求めることになる。MCKEWAN は H_2 による還元反応に絶