

## 【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ぬ。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<sup>1)2)</sup>、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  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考えるが、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<sup>3)~6)</sup>、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<sup>7)</sup> 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、 $(\pi C)$  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,  $\Delta H^*$  と  $\Delta S^*$  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  $\Delta H$  を求めた。したがって  $K'$  および  $\Delta H$  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、高炉に適用する場合は統計処理の要素の入ることは、やむを得ないとする。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

対反応速度論を応用している<sup>8)</sup>。

なお反応速度恒数の温度変化を示す方法として Arrhenius 式に基づいて解析する方法もあり、本研究でも行なってみたが、計算結果にほとんど差がなかったため、既報のとおりとした。

#### 文 献

- 1) E. SCHURMANN, W. ZISCHKALE and D. ISCHEBEC: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 854
- 2) N. N. パパルイキン: 高炉製鉄の物理化学的基礎と最新の実際製鉄, p. 251~275
- 3) J. O. EDSTRÖM: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 4) J. O. EDSTRÖM and G. BITSIANES: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 760
- 5) V. J. MORAN and A. E. JENKINS: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 199 (1961), p. 26
- 6) K. H. URLICH and K. BOHNENKAMP: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 611
- 7) S. GLASSTONE, K. H. LAIDLER and H. EYRING: The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1941)
- 8) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), 2

講演 59: 52 (1966) 9, p. 1386~1389

高炉用煉瓦の炭素沈積と物性変化の関係およびその測定法について  
(高炉用煉瓦の炭素沈積に関する研究—I)

住金中研 鈴木 和郎

【質問】 大阪製鋼 堺 千代次

C 系の沈積要因の追究について検討したことが今後の煉瓦性質とどう結合されてゆくべきか、また現在の実際操業面にあてはめてゆくというような点についてどう考えるか。

【回答】 高炉内張煉瓦の炭素沈積による崩壊は過去においてシャフト部にみられていたが、近年煉瓦材質の向上によりこのような事例は少なくなっている。しかし高炉吹入後の比較的初期における炉腹部、朝顔部など高炉下部の煉瓦の損耗速度は意外に速くスラグによる化学的侵食および機械的なエロージオンによる損耗のみでは説明し難い。このような部位では炉内温度が炭素沈積反応温度に比して高いが内張煉瓦の炉内面から鉄皮面への温度勾配から考えて炭素沈積反応の適温の部分に沈積を起し、亀裂発生による脱落を繰り返し、速度の速い損耗を起こすことも考えられる。またこれらの部位における損耗はアルカリ塩および亜鉛との相剝効果が当然考えられるのでこの点について実験室的な確認をおこなっている。実験手段としての膨張率追跡による崩壊の解析は炭素沈積反応そのものより沈積反応による崩壊現象にどのような因子が最も支配的であるかを究明することである。

現象の解析により支配的因子が明らかとなれば煉瓦の特性、高炉の炉体構造および築炉方法との関連において総合的に考察し、あわせて炉壁保護の意味での操業方法

も検討してみたいと思う。

講演 60: 52 (1966) 9, p. 1389~1392

第 5 次東田第 6 高炉炉底部レンガの性状調査  
(高炉用レンガの消耗に関する研究—Ⅶ)

八幡技研 平櫛 敬資

【質問】 三栄鉄鋼 笹川 浩

炉底カーボン煉瓦が銑鉄によつて酸化されるとの説明であつたがいかなる反応によるのか。

【回答】

使用後カーボンブロックの粉末法 X 線回折によつて鉄化合物は、セメントタイト、ヴェスタタイト、マグネタイト、フェロシリコンの形態であることが確認されている<sup>1)</sup>。セメントタイトは溶鉄とカーボンの直接反応によつて、また、酸化鉄は気孔中の  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  などの酸化性気体およびカーボンブロック内の灰分による酸化反応によつて生成すると考えられる。この酸化鉄は溶鉄が凝固する  $1150^\circ C$  付近で生成するが、この部分の温度がレンガ損耗によつて上昇する場合カーボンを酸化し再び金属鉄に戻る。すなわち、溶鉄が酸化鉄となつて気孔または灰分の酸素を固定して、カーボンブロックを酸化するものとする。

#### 文 献

- 1) 参照, 大庭, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p.290

【質問】 富士広畑 高城 俊介

- (1) カーボンの浮上は考えられないか。
- (2)  $TiO_2$  は炉底保護になつているのか。

【回答】

(1) 高炉炉底において溶鉄は  $60\mu$  以上の間隙に侵入するが、カーボンブロックに比べて、ブロックを接合するカーボン質モルタルは多孔質なため溶鉄の侵入をうけやすい。したがつて目地を残す限りブロックの浮上は避けられないので、最近は大規模ブロックによる Single Joint または No Joint 構造が採用されつつある。その際ブロック厚みを大きくして、冷却すれば侵入鉄を早期に凝固させることが可能である。本高炉の場合、カーボンブロックは粘土レンガによつてサンドウィッチ状にはさまれた状態で浮上しがたい構造となつていた。

(2) 本高炉の場合  $TiO_2$  として 4.5% 含まれていたが、当所洞岡高炉においても数%含まれていた<sup>1)</sup>。チタンの形態については不明であるが、Ti 化合物はいずれも高耐火性でその融点は、 $TiO_2$   $1837^\circ C$ ,  $TiN$   $2950^\circ C$ ,  $TiC$   $3140^\circ C$  である。 $TiC$  および  $TiN$  はカーボンの存在下でしやすく、銑鉄とともに Ti が侵入する場合、比較的深度の浅い炉底表面で化合物として析出することが考えられるので、炉底保護耐火コーティングとして有効と考える。

【質問】 富士釜石 庄野 四郎

カーボン煉瓦、粘土煉瓦の中心部の Ig. loss 相異の理由はどのようなものか。

【回答】

カーボンブロック試料には原レンガが約 50% 含まれているため、カーボンの酸化による重量減 (Ig. loss = 大気  $1000^\circ C$  加熱) が 51~55% に達している。これに対して粘土レンガ試料には酸化減量する成分はほとんどな