

70596

論 文

900°C 以上の高温域における鉄鉱石の還元*

江 本 房 利**・館

充***

Reduction of Iron Ore at Temperatures above 900°C

Fusatoshi EMOTO and Mitsuru TATE

Synopsis:

For the purpose of clarifying the mechanism of the reduction of iron ore in the high temperature range from 900°C to 1450°C, the rate of reduction by CO gas with and without the presence of coke was studied.

In the case of reduction by CO gas only, the rate increased with the increase of temperature, but it became smaller when ore or pellet began to fuse.

The rate of reduction was remarkably accelerated by solid coke when ore or pellet fused, however, this effect of coke was weak when it remained in the solid state.

The rate of reduction by CO gas when temperature was raised with time was also studied and it was found that there were functional relations between heating velocity and reduction rate in the temperature range from 900°C up to the fusion temperature. When the temperature was changed linearly with time, the degree of reduction increased linearly with temperature.

A specially designed thermobalance with strain gauge was employed in this study.

(Received Jan. 9, 1970)

1. 結 言

現在大半の鉄鉱石は、溶鉱炉を中心として1600°C以上にもおよぶ高温域での還元反応によつて製錬が行なわれている。そして溶鉱炉内では、鉄鉱石の還元が1000°C以上の高温域での直接還元によつて完結することが知られている。しかしこの温度域での還元機構は、今日まだ十分明らかにされていない。

鉄鉱石の還元機構を正しく理解するためには、すくなくとも現在適用されている製錬温度域全般、とくに1000°C以上の高温域における鉄鉱石の還元状況を知ることが必要と思われる。また高炉による生産技術をさらに飛躍させるためにも、高炉によらない製鉄法のためにも還元機構の基礎研究を蓄積することは重要なことと考えられる。

鉄鉱石の還元機構に関する基礎的研究は、これまでに多くの報告がなされてきている。しかしながらその多くは1000°C以下の比較的低温域において研究が行なわれており、1000°C以上の高温域における還元の基礎研究に関する報告は一般にきわめて少ない^{1)~9)}とくにCOガスによる還元試験¹⁰⁾と、コークス存在下のCO還元試験が行なわれたのは1200°Cまで^{11)~13)}とくに

た鉄が固体から液体に状態変化をおこす温度域での研究報告はほとんど見当たらない。

また固体炭素存在下の還元においては、固体炭素による文字どおり直接的な還元と、ソリューションロス反応をともなつたみかけの直接還元との境界は明らかでない。

一方、ペレットまたは塊状鉄鉱石のCO還元は、還元の完了までにかかなりの時間を要している^{10)~11)}。鉄鉱石が軟化するような温度域でのガス還元速度はさらにおそくなることが考えられる^{12)~13)}。しかし筆者らは過去の実験⁶⁾において、約10gの塊鉄をコークスの存在下で、室温から1600°Cまでを20minで昇温することによつて100%のちかい還元が行なわれることを確かめた。またコークス存在下の還元で、1400°Cの高温でも鉄鉱石はほぼはじめの形を維持したまま還元されるという知見も得ている²⁰⁾。このようにコークス存在下の非常に速い還元や高温域で鉄鉱石が原形を保持したまま還元されるということは、ガス還元の機構だけからは理解しがたい。鉄鉱石が軟化あるいは溶融する温度域では、溶融鉄鉱石とコークス

* 昭和44年3月、10月本会講演大会にて発表
昭和45年1月9日受付

** 東京大学生産技術研究所

*** 東京大学生産技術研究所 工博

が接触するというような物理的要因によつても還元が促進されるということは十分考えられることである。

また高炉内の鉄鉱石の還元状況を推測するには、鉄鉱石が温度の恒常的でないところを移動しながら還元される状態を知ることも必要と思われる。

これらの問題を明らかにすることの一助として、900°C から1450°Cの温度域において、(1) コークスの存在が還元速度におよぼす影響について(実験の1と2)、(2) 鉱石の軟化または熔融などの物理的要因が還元速度におよぼす影響について(実験の1と2)、(3) 温度が低温から高温に連続的に上昇しているような動的な状態のもとでの還元について(実験の3)の研究を行なった。

本研究で生ペレットを用いたのは、高温域でのガス還元および固体炭素存在下などの、還元時における酸化鉄および還元によつて生成された鉄の基本的性質をまず明らかにすることによつて、焼結鉄および塊鉄などの還元挙動を推察する手がかりを得ることを目的としたもので、この結果がただちに高炉などに適用できるとみるものではない。

2. 実験装置および方法

実験は Fig. 1 に示したようなストレインゲージを用いた熱天秤¹⁴⁾を試作して行なった。すなわち還元反応にともなう重量変化を歪量として連続的に記録する方法を用いた。ストレインゲージは10g に対して1/10 000の感度を有するものを使用した。化学天秤は反応に関与しない風袋などの重量をもたせるために用いた。モリブデンパイプ (Fig. 1 の I) はコークス存在下の還元実験のときに用いた。Mo バケットの中に入れた試料は、たて型のタンマン炉 (容量 20kVA, 炉内容積 50 mm φ × 40 l) 内につるし、下から還元ガスを送つて還元した。この装置の誤差は約 1g の変化量について 1~2% 程度である。

3. 実験 1 COガスによる還元

3.1 実験方法

試料を炉内に保持したのち、Fig. 2 に示した加熱プログラム(A)で、所定温度までは Ar 気流中で昇温し、目的の温度になつたときに還元ガスを流しはじめる。還元を開始したときを 0 min として還元率と還元時間の関係を調べる。ただし 1200°C 以上での還元は、温度が 1100°C になつたときに CO を流しはじめ、還元を行ないながら目的の温度まで昇温する方法をとつた。これは鉱石の熔融による影響を少なくするためである。

CO および Ar は毎分 900 ml を流した。実験した試

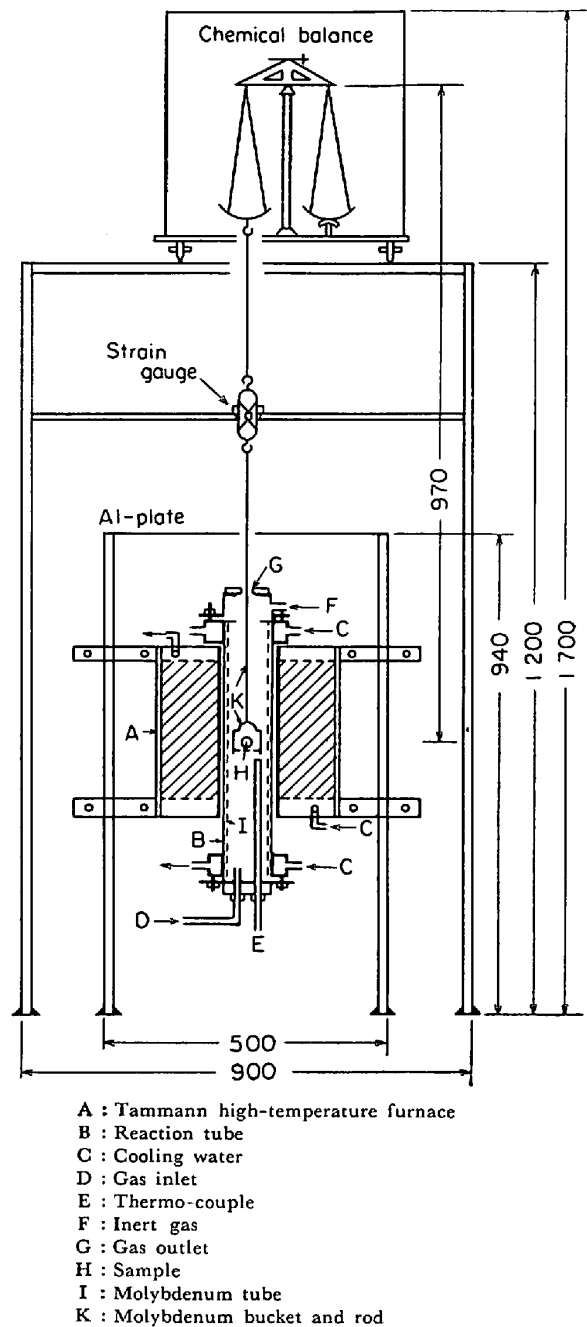


Fig. 1. A thermobalance using strain meter.

料は Table 1 のインド鉄と、 Fe_2O_3 (メルク製) の生ペレットである。

3.2 実験結果および考察

CO ガスによる還元結果を Fig. 3 に示した。この図のインド鉄の場合にみられるように、1100°C までは還元速度は試験する温度が高くなるにつれて増加する。しかし 1200°C 以上では 1100°C の還元速度より減少し 1300°C でもつともおそく、1400°C では再び上昇するのがみられる。

Fe-O 系状態図によれば酸素量 23.26 wt% 以下のところにもつとも低い融点 (1371°C) が存在する。天然

Table 1. Used materials in this study.

Classification	Condition of sample	Size (mm)	Weight (g)	Chemical composition (wt%)					
				T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
Indian ore	Under 60 mesh Green pellet	13~15	3~4	65.6	0.43	3.64	0.06	1.56	
Chemical Fe ₂ O ₃ (Merck)	Green pellet	13~17	3~5	—	—	0.67	0.03	0.19	
〃	1 250°C-30 min fired pellet	10~12	2.5~3	—	—	〃	〃	〃	
Chemical Fe ₂ O ₃ mixed the SiO ₂	〃	11~13	2.5~3	—	—	3.67	〃	〃	
Indian ore	Lump	12~15	4~6	67.1	0.36	2.39	0.12	0.45	
Sinter	〃	7~12	3~5.5	56.7	8.84	5.42	9.67	2.06	
Coke	Chip	4~7	11~13	Coke			Ash		
				F.C	S	Ash	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
				89.4	0.59	10.0	45.8	7.13	25.8

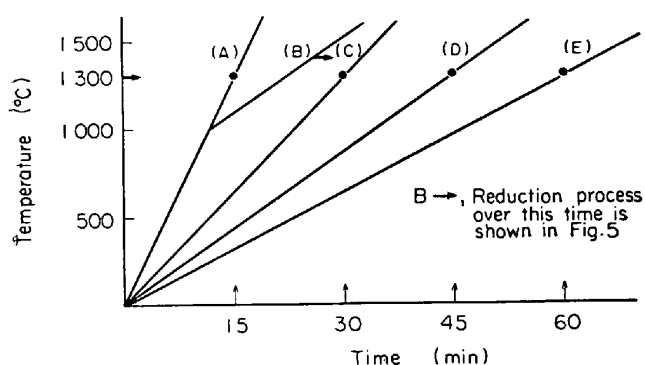


Fig. 2. Heating program for reduction.

の鉱石は脈石成分を含むために純酸化鉄の融点よりさらに低くなる。

このように1200°C以上で還元速度がおそくなるのは、この温度域で鉱石が軟化や溶融をおこし、還元ガスの試料内部への侵入を困難にするためと考えられる。ただし1400°Cでは1300°Cにくらべて還元速度が再び増加している。これは1400°Cでは鉱石が完全に溶けて試料を保持しているバケットの底に流出するために、ガスとの接触面積が拡大することに原因するものと思われる。

鉱石の溶融がガス還元を速度を遅らせていることを確かめるために、脈石成分をほとんど含んでいない純酸化鉄ペレットについて還元を行なうと1300°Cの高温でもよく還元が進行している。ただし状態図で溶融酸化物の

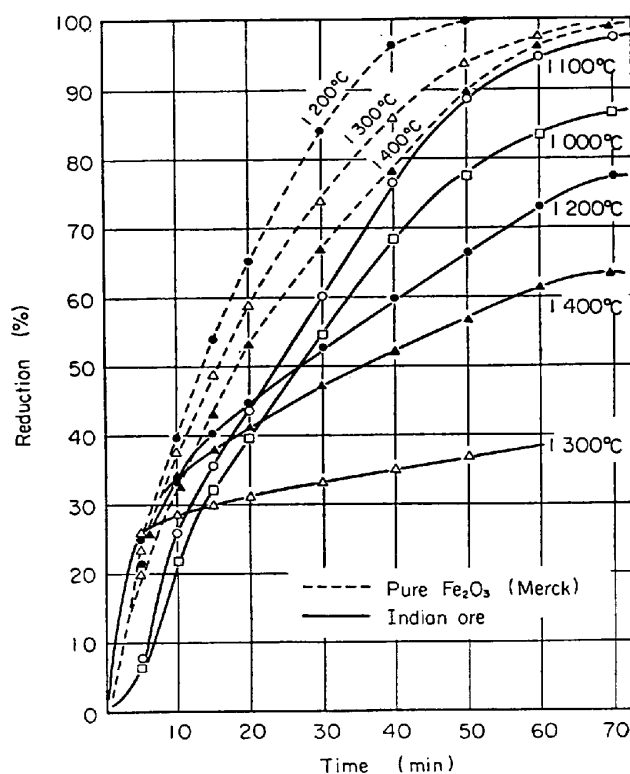


Fig. 3. Reduction rate of pellets by carbon monoxide.

存在しない1300°Cの還元が、1200°Cにくらべておそくなっていることについては、今後の研究を必要とするが、初期の還元速度が速いために、生成された鉄が焼結して還元ガスの流入をさまたげることによって原因しているも

のと考える。

4. 実験 2 コークス存在下での還元

4.1 実験方法

コークス存在下での還元反応を重量変化から追跡するには、コークスの炭素それ自身の吸着酸素による燃焼量と鉱石の酸素による燃焼量とを正しく評価する必要がある。この点を解決するために次のような近似的な方法を用いた。

コークスを鉱石を還元するときと同じ条件で、CO および Ar 中で加熱するとき、その減量は 1100°C 付近までは加熱温度と時間に付随して変化するが、1100°C 以上またある加熱時間以上では一定値に近づく。(この研究で用いたコークスは約 12g のうち 0.37~0.39g の重量減であった。) この値を還元反応に関与しないコークス減量のブランク値とした。そこで実験終了時点の全重量減から、コークスのブランク値を差引くと、残りはソリューションロスによるコークスの減量と、還元によつて鉱石から失なわれた酸素量の和になる。このとき鉱石の重量減少量は測定可能なので、これを測定して鉱石からとられた酸素量を求める。

このようにして求めた反応酸素量と還元反応で消費されたコークス量からその比を求め、途中の還元もこれと同じ割合で進行したものと仮定して還元曲線を書いた。この還元曲線 (Fig. 5, 6) は、生のデータを記録するチャートの曲線の傾きとよく対応している。

コークスで還元を行なうときの試料の保持状態は Fig. 4 に示した。Ar または CO の流量は毎分 900 ml とし、試料はインド鉱の生ペレットを使用した。

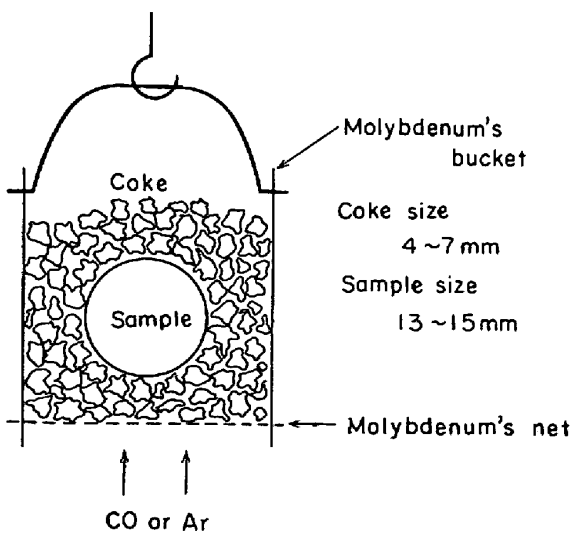


Fig. 4. Holding condition of sample in coke.

4.2 実験結果および考察

Fig. 5 は Fig. 2 の加熱プログラム (B) で加熱し、温度が 1400°C, 1450°C になつてからこの温度に保持したときの還元時間と還元率の関係を示したものである。還元時間 0 min の点が、すでにある還元率を示しているのは、この温度に昇温するまでに試料が還元された割合を示したものである。Fig. 6 には Fig. 2 の加熱プログラム (A) で昇温して還元を行なつたときの還元状況を示した。

Fig. 5, 6 の結果には、コークスが存在することによつて、高還元率への到達時間が CO 単味での還元の場合よりも短縮しているのがみられる。また Ar 気流中でコークス存在のもとに行なう還元は、鉱石の溶融する 1400°C ではよく還元されるが、鉱石の溶融しない 1100°C での還元速度はきわめておそくなつているのがみられる (Fig. 6)。

Fig. 7 はコークス存在下の種々の還元条件で、還元反応によつてとられる酸素量 (以下還元酸素量という) と、還元反応に消費されるコークス量の関係を示したものである。鉱石の溶融する温度域で実験を行なつたものにおいては、還元酸素量とコークス消費量の間には相関関係がみられる。

直接還元において反応する炭素と酸素の重量比は 1.33 となつている。この理論量を Fig. 7 の中に勾配 1.33

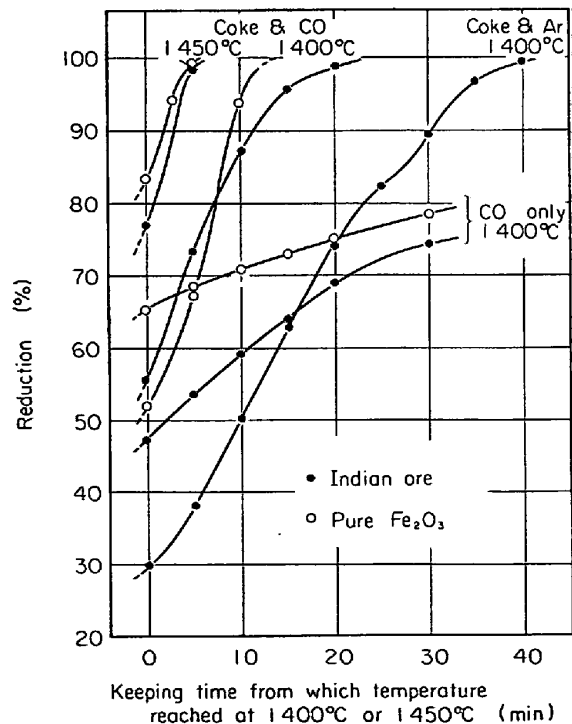


Fig. 5. Reduction in the presence of coke at heating program (B).

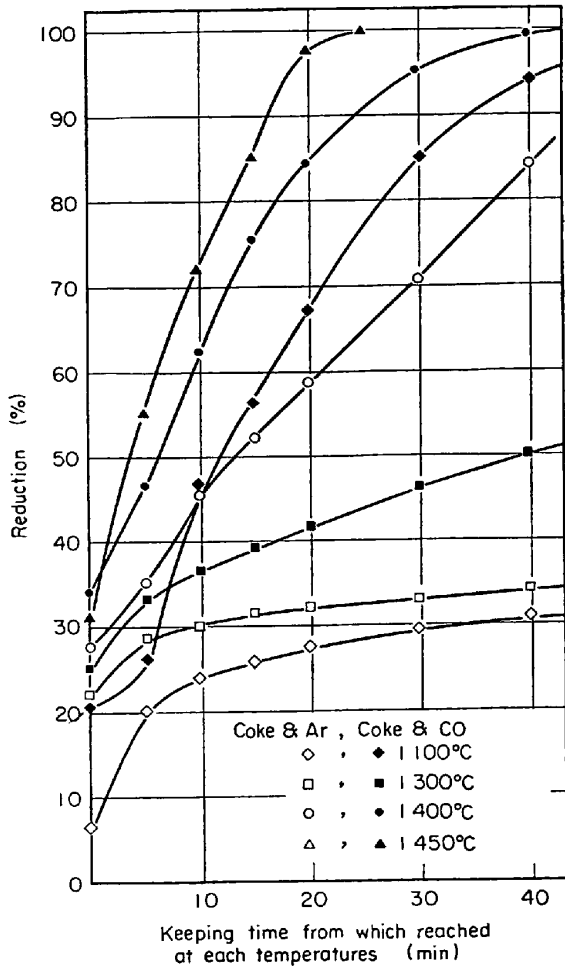


Fig. 6. Reduction in the presence of coke at heating program (A).

の直線で描くと消費コークスと還元酸素量との相関関係にはほぼ等しくなっている。しかしながら還元温度 1100°C においては、Ar 気流中と CO 気流中では O/C の値が著しく異なっている。すなわち同じ消費コークス量に対し、CO 中での還元酸素量がきわめて多くなっている。このことは鉱石の溶融しない 1100°C における還元機構に関しては、ガス反応が優勢であることに原因するということをよく示しているといえる。

しかし高温域におけるコークス存在下の還元速度について、ガス雰囲気の影響からガス還元の役割だけをその原因とみなすことはできない。Fig. 3 の結果と Fig. 5, 6 の結果を比較するとき、鉱石が溶融する温度域においてはコークスの存在が還元速度を著しく速めている現象がみられる。このことを確かめるためにコークスが存在しない状態で、1100°C で 50% 近く CO 還元した試料を、還元状態のまま鉱石の溶融する 1300°C 以上に急速昇温して還元したときの、100% 還元までの時間を調べた。この結果を Fig. 8 に示したが、鉱石の溶融する温度域では溶融しない低温度域での還元より長時

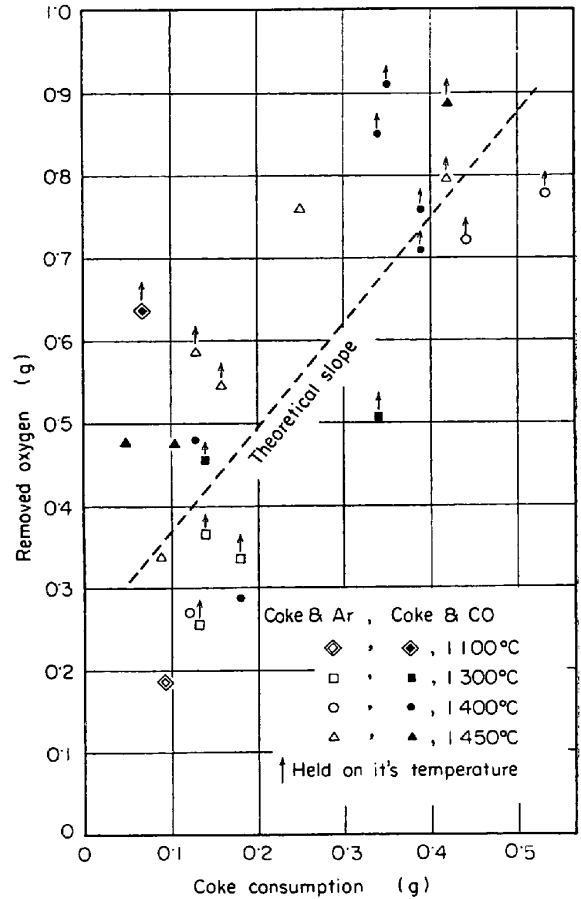


Fig. 7. Relation between removed oxygen and coke consumption under various conditions.

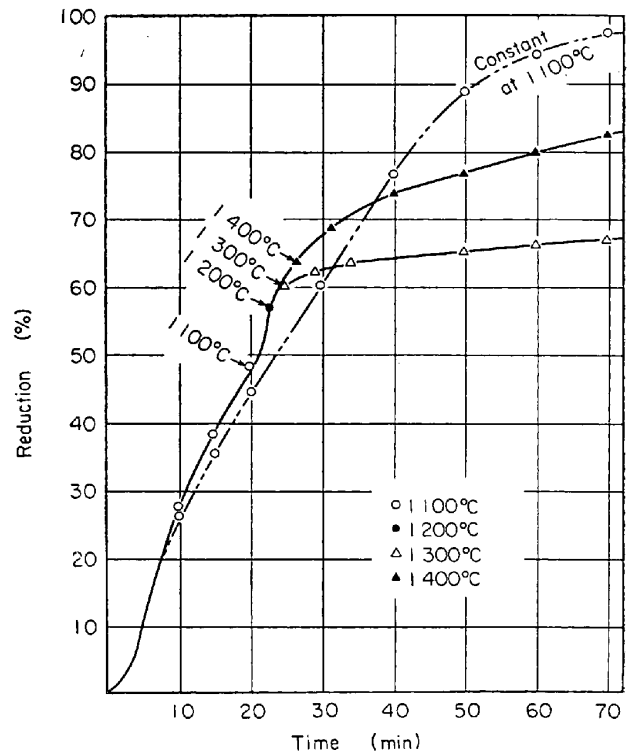


Fig. 8. Carbon monoxide reduction when temperature was elevated after 50% reduction.

間を要している。

このような鉱石の溶融する温度域での、コークスによる還元速度の著しい促進効果は、溶融鉱石とコークスの接触によつてひき起こされるものと考えられる。すなわち鉱石が溶融する温度域で還元を行なつた試料は、試料のまわりに存在したコークスと同じ凸凹を示している。また還元後の試料がコークスを噛みこんでいるような状態も多く観察されている。このことから溶融した鉱石はまわりに存在するコークスの空隙に流出しようとし、コークスまたは零囲気ガスとの接触面積を拡大したものと考えられる。そしてまた溶融鉱石とコークスが接触したときにおこる反応はきわめてはげしいものであると推察される。すなわち鉱石が十分溶融したと考えられるとき重量変化を示している記録紙上には、はげしく小さな変動が現われ、同時に重量の減少量も多くなつていのがみられる。この変動は、還元が進行し試料の還元率が高まると起こらなくなつてい。

以上のことから、コークス存在下の還元機構については、次のようなことが考えられる。(1) Boudouard 平衡でソリューションロス反応が促進される 1000°C 以上で、しかも鉱石の溶融しない温度域ではガス還元が支配的である。このときコークスは CO ガスの供給源として作用し、試料近傍の CO 濃度を系全体の CO 濃度より局部的に高めるはたらきをする。(2) 鉱石の溶融する温度域では、前述の(1)の要因に加えて、溶融鉱石とコークスが接触するという物理的要因によつて還元が促進される。ただし本研究の過程では、溶融鉱石とコークスの接触界面における還元機構については明らかにすることを得なかつた。

ガス零囲気の影響については本実験では定量的に明らかにすることができなかつた。しかし実験の結果はいずれの場合も系内の還元ガスの絶対量の差が、還元速度に影響することを示している。すなわち CO 零囲気中のほうが Ar 零囲気中より還元がよく進行している。このことからコークスの存在下においてもなお、試料のまわりの還元ガス濃度を高めうるような条件が還元速度の促進に有利と考えられる。

5. 実験 3 昇温過程における還元

実験の 1 と 2 では、温度が一定の条件のもとでの還元速度をとりあつかつてきた。しかし本節では時間と温度が同時に変化するような、前の二節とは質的に異なつた状態のもとでの還元状況について調査を行なつた。

5.1 実験方法

Fig. 2 に示すような、温度が時間に比例して上昇する

各種の昇温プログラムを設定する。還元はこの個々のプログラムにしたがつて温度を連続的に上昇させながら行なう。還元状況はこのときの温度と還元率の関係で調べた。CO ガスは毎分 900 ml を流した。

5.2 実験結果

Fig. 9 にインド鉱試料での CO ガスによる試験結果を示した。ここにみられるように、Fig. 2 のいずれの加熱プログラムについても 900°C 以上から鉱石の軟化溶融する温度域までの間で、しかも還元率 85% 以下の範囲において還元温度と還元率の間には近似的な直線関係がある。この直線性はインド鉱では軟化のはじまる 1200°C 近辺までであるが、脈石成分を含まない純酸化鉄ペレットでは 1400°C 近辺まで延長されている。Fig. 10 はコークスが存在するときの直線性を示したものである。CO だけの還元では 1200°C 以上の鉱石が軟化する温度域でくずれる直線性が、コークスが存在するために延長されるかむしろその勾配が急になるのがみられる。

このような昇温過程の還元において、温度と還元率の間にみられる直線性は塊インド鉱、焼結鉱、焼成ペレット (Table 1) についても認められた。

5.3 考察

Fig. 9 の結果は温度が時間に比例して上昇するような状態のもとで還元を行なうとき、その還元速度が一定

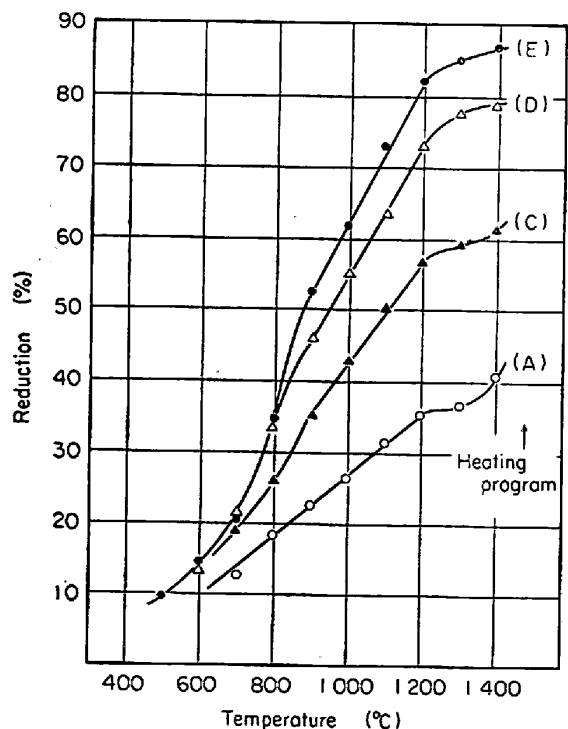


Fig. 9. Carbon monoxide reduction when temperature is elevating at each heating program in Fig. 2.

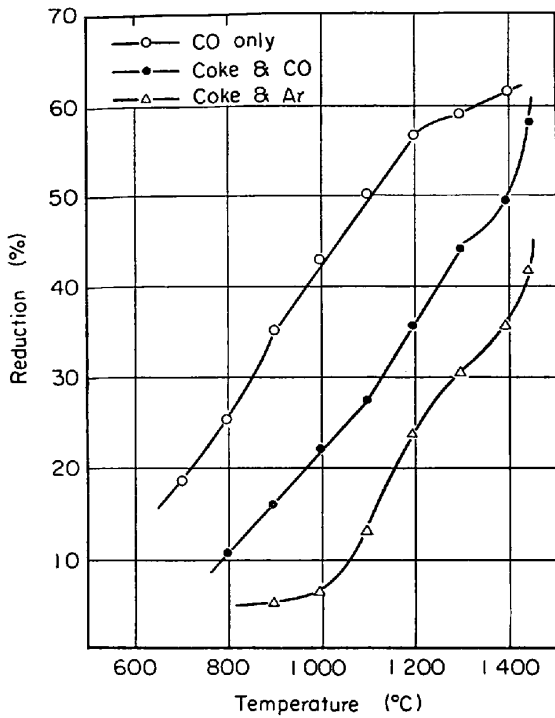


Fig. 10. Reduction in the presence of coke when the temperature is elevating. (test at heating program C)

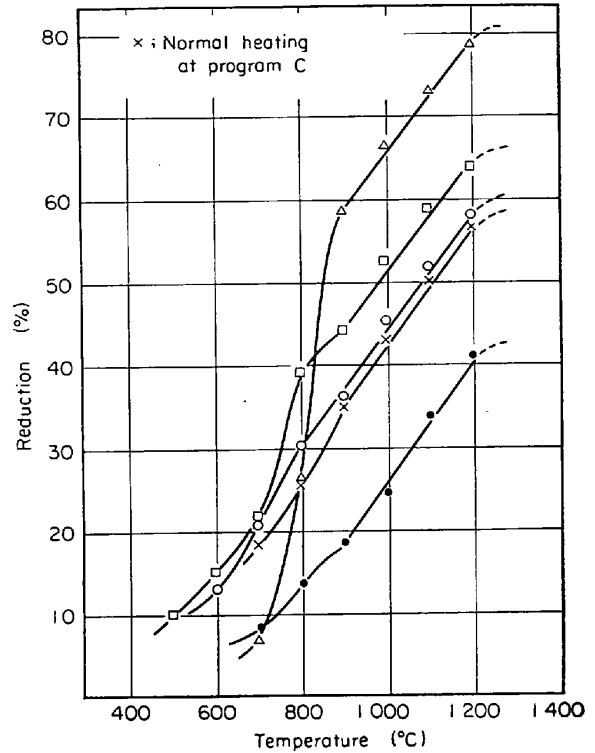


Fig. 11. % reduction vs. temperature when temperature was raised at various rates up to 800°C and then raised under condition (C) showing linear relationship above 900°C.

となる領域が存在することを示している。この原因を明らかにするために、ここでは数式的なとり扱いを試みた。

Fig. 9 の 900°C から 1200°C の間を完全な直線関係とみなすならば、実験式(1)が得られる。

$$R = K_1 T + R_0 \dots\dots\dots (1)$$

ただし R は還元率、 K_1 は直線の傾き、 T は温度、 R_0 は 900°C における還元率である。温度 T は Fig. 2 から (2) 式の関係にある。ただし a は昇温速度、 t は時間である。(2) 式を (1) 式に代入すると、時間の項を含んだ還元率の実験式(3)が得られる。

$$T = at \dots\dots\dots (2)$$

$$R = K_1 at + R_0 \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式を変形して、時間 t について微分すると還元速度を表わす(4)式が得られる。

$$d(R - R_0)/dt = K_1 a \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式右辺の K_1 は昇温速度によって定まる定数であり a も昇温速度を表わす定数である。したがって右辺は一定の値となる。

(4) 式は昇温過程の還元において、ある還元率に達している鉄鉱石の還元速度は一定であることを示しており、Fig. 9 の実験結果とも一致している。しかしながら(4) 式は、 $(R - R_0)$ の任意の値に対して $K_1 a$ の値がつねに

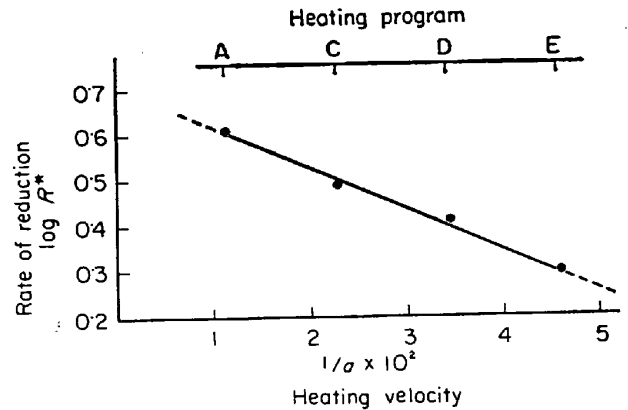


Fig. 12. Relation between heating velocity and reduction rate calculated from eq. (4).

一定である、ということについてはなんの関係も示していない。Fig. 11 は 800°C までの還元時間をいろいろ変えて還元を行なったのち、温度が 800°C に到達してからは Fig. 2 の加熱プログラム（以下単にプログラムという）(C) と同じ勾配で温度を上昇させて還元を行なったものである。この結果は初期の還元率に影響されことなく、昇温速度が定まると K_1 が同じ値をとることを示している。プログラム(D)についても同じ結果が得られた。

以上のことから、(4) 式は初期の還元率に関係なく成

立する。そして Fig. 2 のプログラムによつて定まる還元速度は、そのプログラム固有のものであるといえる。

つぎに(4)式を用いて各プログラム A, C, D, E で昇温して還元したときの還元速度を計算する。この値を昇温速度に対してプロットすると、Fig. 12 に示すような近似的な関数関係が成立している。Fig. 12 からは(5)式が得られる。

$$R^* = C_1 \exp. -K_2/a \dots\dots\dots (5)$$

ただし R^* は還元速度で(4)式の $K_1 a$ に等しい。 K_2 は Fig. 12 の直線の傾き、 C_1 は定数で直線が R^* 軸を切る点である。

(5)式は各プログラム固有の昇温速度と還元速度の相互関係を示している。しかし昇温速度 a が定まると、特定のプログラムの還元速度を与えるので、一プログラムについての以下の考察にも適用できる。

(2)式を変形して(5)式に代入すると(6)式を得る。

$$R^* = C_1 \exp. -K_2 t/T \dots\dots\dots (6)$$

$$(T = 900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C})$$

任意のプログラムにおいて還元速度が一定になるということは、(6)式の T と t の同時変化に対して R^* が一定の値を示すということにほかならない。いま(6)式において $t = \text{一定}$ 、と仮定すると還元速度は温度への依存性を示す式となる。また $T = \text{一定}$ 、と仮定すると t の増大にともなう減少関数となる。

このことから昇温過程の還元においてその還元速度が外見上一定となるのは、時間の経過とともにおそくなる還元速度と、温度の上昇によつて速くなる還元速度が、均衡した状態にあることに原因しているといえる。

Fig. 12 は昇温速度が増すと還元速度が増すことを示しており、還元酸素量と昇温速度の間にも関数関係の存在することを示唆している。Fig. 13 はおのおののプログラムにおいて、同じ温度に到達したときまでに還元反応によつてとられる全酸素量と、昇温速度の関係を示したものである。昇温速度のおそいものほど還元酸素量が多くなっているが、昇温速度のおそいものは同一温度に到達するまでに長時間を要しているからである。

Fig. 9 と Fig. 13 は、昇温速度がおそくなるにしたがつて、 700°C から 900°C の間で還元酸素量が急激に多くなっていることを示している。プログラム(A)で 700°C から 900°C に昇温するまでに試料がこの温度域に保持される時間は約 2.3 min であり、プログラム(E)では約 9.5 min である。この間に鉱石から還元反応によつてとられる酸素量は、プログラム(E)のほうが著しく多くなっている。このことは試料が 700°C から 900°C の間で、保持時間の影響をきわめて多く受けること

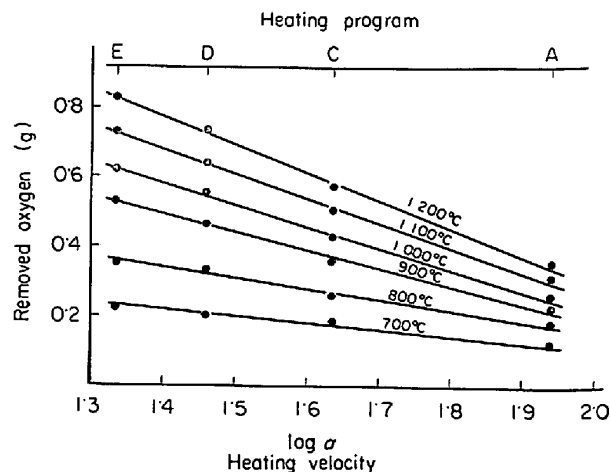


Fig. 13. Relation between removed oxygen and heating velocity.

を示している。このことはまた、(6)式が 900°C 以下では適用できないことの原因ともなっている。すなわち 900°C 以下では、 900°C 以上でみられるような温度の要因と時間の要因の均衡状態が、時間の要因によつてくずれてきている。ところがプログラム(A)では、昇温速度が速いため保持時間の影響が小さい。このため Fig. 9 にみられるように温度と還元率の間の直線性は低温域まで延長される傾向を示している。Fig. 9 と Fig. 13 からは、 700°C から 900°C の間に還元速度の速い温度域が存在する^{15)~16)}という有益な知見が得られる。

Fig. 10 は昇温過程の、コークス存在下の還元状況を示したものである。コークス存在下の還元が CO 単味の還元の場合より下まわっている。これは試料がコークスに囲まれているために、炉の下部から入れている還元ガスがコークスにさまたげられ、十分試料に到達できないことによるものと考えられる。このことは実験 2 の、コークスが存在すると還元が速いという結果とは矛盾しない。すなわち Fig. 10 の昇温過程の還元においては、コークスの効果が顕著になると考えられる 1000°C に到達するまでに約 23 min を要しており、試料が低温域に存在する時間が長くなっている。またコークスによる効果が現われると考えられる 1100°C 以上では還元速度は明らかに増加しているのがみられる。

以上、温度と時間が同時に変化する場合の還元速度についての考察を行なってきた。また本会講演大会¹⁷⁾においては、昇温過程の還元は一次反応の様相を呈して進行し、このときの活性化エネルギーは 5.2 kcal/mol であると報告した。しかし反応速度の問題は普通、温度一定という条件のもとに論議される。したがって本節での問題は、温度一定の条件のもとで行なつたものと同等にあつたことができない性質のものと考えられる。この研

究はまだ始めたばかりなので、今回は事実の発表にとどめ、還元機構についての考察は今後の研究をまつて行なうのが賢明と考える。

しかし、本節の研究からは、温度が連続的に上昇するような状況のもとでのCO還元においては、900°C以下の昇温速度は小さく、900°C以上での昇温速度は大きくすることによつて高還元率を得ることができるという定性的な一つの結論が得られる。

6. 還元された試料の形状

実験2のコークス存在下での実験において1300°C以上で還元を行なつたもの、また実験3の昇温過程のCO還元でプログラム(B)以降のものについて還元試験終了時の試料の形状を調べると、すでに報告されている^{15)~20)}ようなボール状の中空鉄球(Photo. 1)の形成が認められた。とくに今回は、コークスの存在しないCOガス還元だけでも中空鉄球が得られることが新たに明らかとなった。

この成因についてはまだ明らかではないが、筆者らは同芯円状に進行する還元でペレットの外側表面に形成された鉄の層は、おそい吸炭(Fig. 14)のために高融点にあり、これが高温域に移動したとき、内部の未還元物が溶融することが大きい因子としてはたらいっているものと考え。すなわち鉄の融点以下の1200°Cでは、還元率に関係なく中空鉄球は得られない。ところが温度が1300°C以上になると中空形成の徴候が現われることが確かめられた。

還元後の試料が1400°Cの高温域でもほぼ還元前の形状を維持しているのは、還元鉄の吸炭に原因するものと

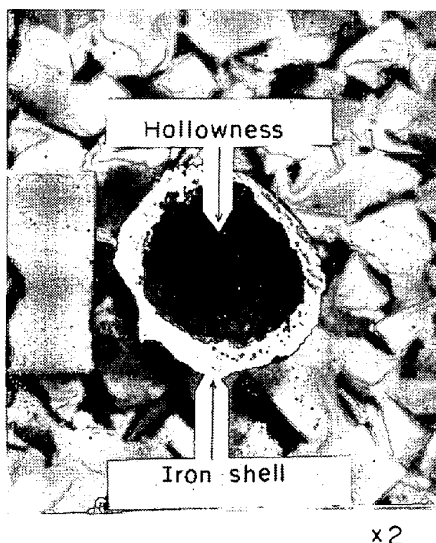


Photo. 1. Hollow iron sphere formed in reduction process.

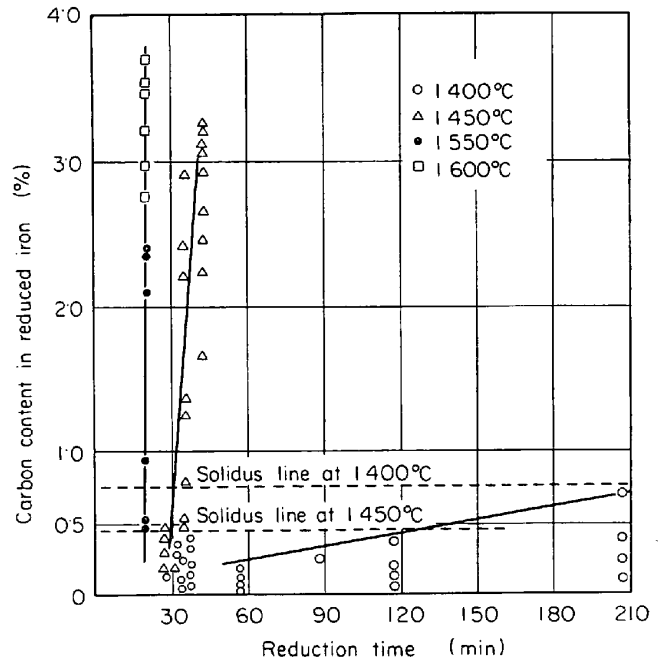


Fig. 14. Carbon content in reduced iron at each temperature.

考えられる。Fig. 14⁶⁾は高温域での還元鉄の吸炭状況を示したものである。これによると還元温度1400°C以下では鉄への吸炭はきわめておそい。しかし1450°Cを越えると急激に増している。Fe-C系状態図において、1400°Cの固相線がC=0.75%であるのに対し、1450°Cの固相線はC=0.4%となつている。このため1400°C以下の吸炭は固相での吸炭であるが、1450°C以上になると液相をともなつた吸炭であると考えられる。Fig. 14の結果からは還元温度1400°C付近を境に還元鉄は急速に液相に変わるものと考えることができる。事実、1450°C以上で還元を行なつたものはPhoto. 1にみられるような形状の整つた中空鉄球は得られなくなつている。

7. 結 言

(1) 鉄鉱石が軟化または溶融する温度域でのCO還元は、鉄の溶融しない温度域での還元よりおそくなる。しかしコークスが存在すると鉄の溶融する温度域でも、還元は温度が高くなるとともに速くなる。

(2) コークス存在下のCO還元において、コークスの存在は還元速度の促進に効果がある。このときコークスはCOの供給源として作用する。とくに鉄の溶融する温度域ではコークスの存在は還元速度を著しく促進するが、これは鉄が溶融することのほうに主要な原因がある。

(3) 温度が時間に比例して上昇する状態のもとで、

CO ガス還元を行なうとき、その昇温速度と還元速度の間には関数関係がある。またこのとき 900°C 以上鉄石の溶融する温度域までの間で、還元温度と還元率の間には近似的な直線関係がある。しかしコークスが存在するところの直線性が延長されるか、または直線の勾配が急になる。

(4) 定性的ではあるが、高温度域での還元条件から鉄石の還元状況ならびに形状を推測するための手がかりを得ることができた。

なお本研究は工学博士故雀部高雄教授が、生前、高温度域での還元に関する研究の必要性を指摘されていたことにもとづいて行なわれたものである。

研究の遂行にあたっては工学博士大蔵明光氏をはじめ鉄鋼精錬の基礎研究グループの方々からは有益な助言と示唆を、また試験溶鉄炉の方々からは高炉内の鉄鉄石の還元状態や還元過程についての助言を受けたことを感謝する。

文 献

- 1) H. L. SAUNDERS and H. T. TRESS: J. Iron Steel Inst., 157 (1947) Oct., p. 215~222
- 2) T. E. DANCY: J. Iron Steel Inst., 169 (1951) Sept., p. 17~24
- 3) 下川, 中谷, 向井: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 319~322
- 4) P. GRIEVESON and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964) Dec., p. 1609~1614
- 5) D. R. MAC RAE: J. Metals, 17 (1965) Dec., p. 1391~1395
- 6) 江本: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 340~343
- 7) E. KAWASAKI, J. SANSRAINTE, and T. J. WALSH: A.I.Ch. E.J., 8 (1962) 1, p. 48~52
- 8) H. K. KOHL and B. MARINCEK: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) Dec., p. 851~859
- 9) E. BICKNESS and R. CLARK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) Janu., p. 2~8
- 10) H. H. MEYER: Stahl u. Eisen, 48 (1928) Dec., p. 1786~1787
- 11) J. O. EDSTRÖM: J. Iron Steel Inst., 175 (1953) Nov., p. 285~304
- 12) B. G. BALDWIN and B. SC: J. Iron Steel Inst., 179 (1955) Jan., p. 30~36
- 13) 和田, 児玉, 重見: 鉄と鋼, 47 (1961) 11, p. 1617~1630
- 14) 江本, 館: 生産研究, 21 (1969) 4, p. 38~39
- 15) J. HENDERSON: J. Aus. Inst. Metals, 7 (1962) May, p. 115~121
- 16) 雀部, 福永, 吉越, 江本: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 675~678
- 17) 江本, 館: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 415
- 18) 垣内: 鉄と鋼, 23 (1937) 8, p. 737~747
- 19) 中村: 鉄と鋼, 39 (1953) 9, p. 943~948
- 20) 雀部, 江本, 吉越, 福永: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1629~1631