

© 1983 ISIJ

酸化鉄ペレットの還元におよぼす燐蒸気の影響 論文

佐々健介*・長 隆郎*²

Effect of Phosphorus Vapor on the Reduction of Iron Oxide Pellet

Kensuke SASSA and Takao CHOH

Synopsis :

The effect of phosphorus vapor on the reduction process of iron oxide with CO-N₂ or CO-CO₂ gas mixtures was measured by thermobalance. It was found that the rate of reduction increased with increasing partial pressure of phosphorus vapor in reducing gas. However, the apparent reduction rate decreased above a partial pressure of phosphorus vapor of 10⁻³ atm. Then, by using the wustite pellet exposed in P-N₂ atmosphere before reduction, the reduction rate was measured at 900°C. The reduction rate was observed to be accelerated by absorbed phosphorus.

On the other hand, it was found from the microstructural observation of reduced pellet that the size of pores and the number of large open pores in the reduced pellet increased with adding the phosphorus vapor to reducing gas or exposing the pellet in P-N₂ gas. Accordingly, it was considered that the resistance for mass transfer in the gas phase through the pores in the reduced iron layer decreased with the addition of phosphorus vapor, resulting in the increase in the reduction rate of iron oxide pellet.

1. 緒 言

高炉内における酸化鉄の還元反応は鉱石中に含まれる脈石あるいは自溶性ペレットのように故意に添加した成分さらには還元ガス組成などの影響を受けることはいままでのない。この観点に立ち従来から還元反応におよぼす不純物ないしは添加物としての CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂ などの影響あるいは還元ガスとしての CO-CO₂ および H₂-H₂O 混合ガス組成の影響について多く研究がされている。しかしながら実際の高炉内における還元ガスは CO や H₂ の他に硫黄, アルカリ金属, 燐などの単体あるいは化合物を含む種々雑多な混合ガスでありこれら不純ガス成分の還元反応におよぼす影響についてはこれまでアルカリおよび硫黄ガスに関する数例の研究があるのみである。ところで高炉内においては燐化合物は大部分還元され溶銑中に移行するといわれているがすべてがスラッグ-メタル間反応によるものとは考え難く,むしろ燐の沸点 327°C を考えるとガス状の燐を介した反応も考慮する必要がある。この点に鑑み,本研究は自動記録式熱天秤, 光学顕微鏡あるいは EPMA 装置を使用しガス状の燐を含有する還元ガスの下でのヘマタイトペレットあるいはウスタイトペレットの還元反応を測定し,還元反応におよぼす燐蒸気の影響およびペレットの還元挙動を明らかにした。

2. 従来 の 研 究

他の酸化物を含む酸化鉄の還元反応に関する研究は数多くあり,徳田らの報告¹⁾およびハンドブック²⁾などに網羅されている。一方,酸化鉄の還元におよぼす不純ガスの影響については H. HAAS ら³⁾, 桑野ら⁴⁾, 林ら⁵⁾および H. ITAYA ら⁶⁾の研究がある。

H. HAAS ら³⁾は CO ガスに極微量の SO₂ (5~50 ppm) を添加して還元速度を測定し, SO₂ が活性化作用をして酸素の移行を速めるため反応初期の還元速度が大きくなることを明らかにした。また, 林ら⁵⁾も硫化物を生成しない程度の P_{H₂S}/P_{H₂} (<2.1×10⁻³) ガスによるウスタイトペレットの還元反応の測定において還元鉄表面に S が吸着し鉄核同志の焼結が抑制されるため還元反応の進行に遅滞がなく反応は速く進むことを見出している。これらに反し桑野⁴⁾らは CO-COS あるいは H₂-H₂S 混合ガスをを用い還元速度におよぼす硫黄の影響を測定した結果,ペレット表面に緻密な FeS 層が生成し還元反応は著しくおそくなると述べている。

アルカリ蒸気の影響を測定したのが H. ITAYA ら⁶⁾の研究である。彼らは CO-CO₂ 混合ガスに NaCl 蒸気を添加してヘマタイトあるいはウスタイトペレットさらには鉄鉱石を還元し NaCl 蒸気の添加によりペレットの気孔径および気孔率が增大し,還元速度が大きくなるこ

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 9 月 14 日受付 (Received Sept. 14, 1982)

* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

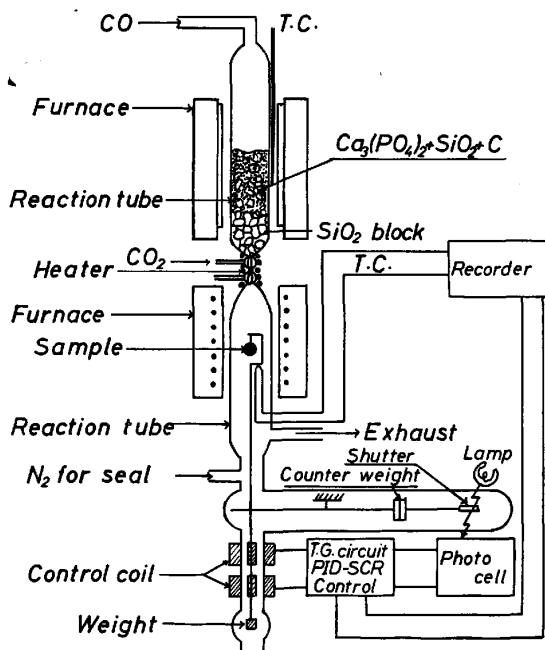
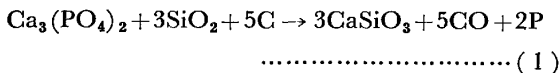


Fig. 1. Experimental apparatus.

とを報告している。

3. 実験装置および方法

Fig. 1 は実験装置の概略を示す。装置は正確な温度調整ができる燐発生炉と自動記録式熱天秤から成り立っている。燐蒸気は(1)式に示す反応により発生させた。すなわち試薬の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 および黒鉛の各粉末を重量比にして 1.5 : 2 : 1 の割合 (予備実験により効率がよく安定であることを確認した) で配合し、乾燥後その 15 g を発生炉に取り加熱し、ガス流量 100 cc/min の N_2 あるいは CO ガスをキャリアーガスとして燐蒸気を取り出した。燐蒸気分圧の調整は発生炉の温度を調整することにより行つた。



なお、燐発生炉から還元反応炉までは燐の凝縮を防ぐため、配管部をすべてリボンヒーターで加熱した。また測定系の冷却部への燐の凝縮を防ぐためスリーブを用い N_2 ガスカーテンを施したところ測定系への凝縮は防止できた。

実験に用いた酸化鉄は試薬特級の硝酸第二鉄を加熱分解して得たヘマタイト粉を 1200°C で 5 h 以上焼き 200 メッシュ以下に粉碎したものである。この粉末に少量の水を加え手で球状に成形した後 1200°C あるいは 1300°C で 4 時間焼成して酸化鉄ペレットを作製した。焼成ペレットの直径は約 6 mm、重量は約 0.6 g であり気孔率は 1200°C で焼成したものは 16~20%、 1300°C で

は 10~14% であつた。

実験は次の二つの方法で行つた。第 1 の方法は還元ガス中に燐蒸気を添加して行う方法でヘマタイトペレットの還元実験では実験温度まで N_2 雰囲気下で昇温しその後 $\text{CO-N}_2\text{-P}$ 混合ガスに切り替え反応管内線速 14.5 cm/s のガス流量で還元した。またウスタイトペレットの場合は、まずヘマタイトペレットを CO-CO_2 (1/1) 混合ガスでウスタイトに還元した後、還元ガスを $\text{CO-CO}_2\text{-P}$ ($\text{CO}/\text{CO}_2=9/1$) 混合ガスに切り替えて鉄まで還元した。第 2 の方法は、還元に先立ちペレットを $\text{N}_2\text{-P}$ 蒸気雰囲気下にさらした後 CO-CO_2 混合ガスで還元したものである。

4. 実験結果

4.1 燐蒸気を含む還元ガスによるヘマタイトペレットの還元

4.1.1 燐蒸気分圧の影響

CO-N_2 (9/1) 混合ガス、温度 900°C においてヘマタイトペレットの還元におよぼす燐蒸気分圧の影響を測定した。その結果 Fig. 2 に示すように燐分圧が低い範囲では燐分圧の上昇にともない還元速度は大きくなるが、燐分圧が上昇し 1.58×10^{-3} atm に達すると還元率が 25% 近辺で一時停滞し、以後の還元速度も小さくなつた。この 1.58×10^{-3} atm におけるペレットを実験終了後取り出して観察したところ Photo. 1 に示すように外側にもろい Fe_2P 層 (X線回折により確認した) が生成していた。

4.2.2 温度の影響

CO-N_2 (9/1) 混合ガスに燐蒸気 (3.45×10^{-4} atm) を添加し還元速度におよぼす温度の影響を測定したところ当然のことながら Fig. 3 に示すように温度の上昇にと

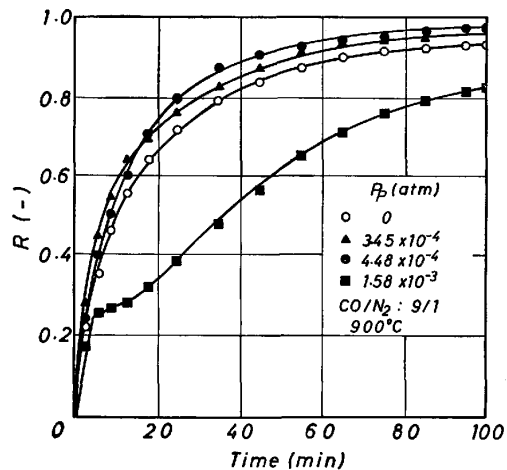
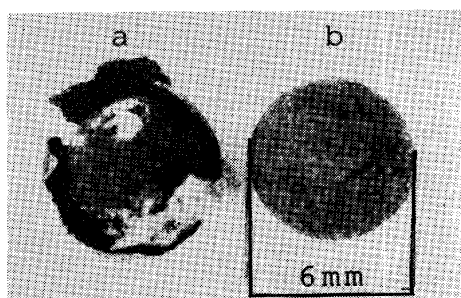


Fig. 2. Effect of partial pressure of phosphorus on the reduction of hematite pellet with CO-N_2 gas at 900°C .



a : Reduced pellet with CO-N₂-P (1.58×10^{-3} atm) at 900°C.
b : Unreduced hematite pellet.

Photo. 1. Pellets.

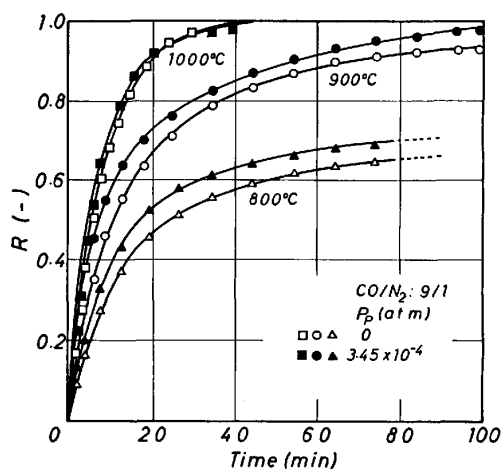


Fig. 3. Effect of temperature on the reduction of hematite pellet with CO-N₂ gas and CO-N₂-P gas.

もない還元速度は大きくなった。しかしながら燐蒸気の影響は温度の上昇とともに弱くなることが認められる。

4.2 燐蒸気を含む還元ガスによるウスタイトペレットの還元

4.2.1 燐蒸気分圧の影響

まずヘマタイトペレットを CO-CO₂ (1/1) 混合ガスを用い 900°C でウスタイトまで還元した。次に燐蒸気を含む CO-CO₂ (9/1) 混合ガスの中で還元速度を測定し燐蒸気分圧の影響を求めた。測定結果を Fig. 4 に示すが、還元速度はヘマタイトの場合と同様に燐蒸気分圧の上昇とともに大きくなるのが明白である。さらに燐蒸気分圧が 1.08×10^{-3} atm の場合にはヘマタイトペレットの場合に見られた一時期の停滞はないが反応後期の還元速度は同様に低下している。ただし、この反応の後期の還元速度をヘマタイトの場合と比べるとヘマタイトの値が大きい。

ここで特に還元速度に逆転がみられる燐蒸気分圧 1.08×10^{-3} atm についてペレットの燐吸収を考慮してみよう。すなわち、100% 還元したペレットの CO-CO₂(9/1)-P(1.08×10^{-3} atm) 混合ガスからの還元ペレットの

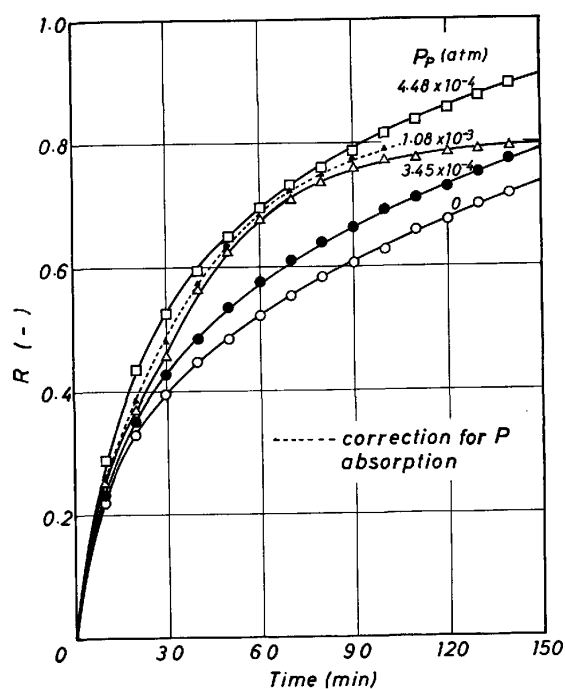


Fig. 4. Effect of partial pressure of phosphorus on the reduction of wustite pellet with CO-CO₂ gas at 900°C.

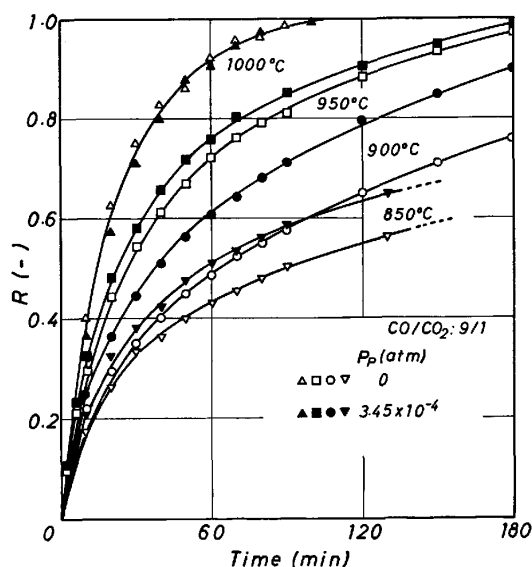


Fig. 5. Effect of temperature on the reduction of wustite pellet with CO-CO₂ gas and CO-CO₂-P gas.

燐吸収量を測定し得られた値は還元反応を伴う場合にも同じであると仮定し、燐吸収量を考慮した還元率を Fig. 4 に破線で示した。燐の吸収量を考慮しても燐分圧が 1.08×10^{-3} atm では 4.48×10^{-4} atm に比べて還元反応はおそいことが明らかである。

4.2.2 温度の影響

次に前述の方法で得たウスタイトペレットを用いて

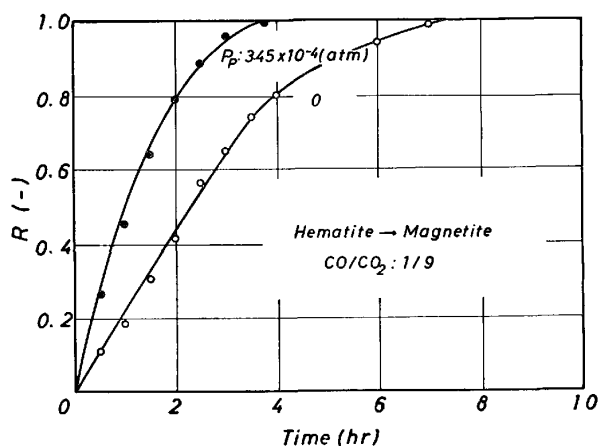


Fig. 6. Effect of phosphorus vapor on the reduction from hematite to magnetite with CO-CO₂ gas at 900°C.

CO-CO₂ (9/1) 混合ガスにP蒸気を添加した場合としない場合について還元におよぼす温度の影響を測定した。測定結果は Fig. 5 に示すが還元速度はいずれも温度の上昇によつて大きくなり、また燐蒸気の影響はヘマタイトの場合と同様温度上昇によつて低下し1000°Cに達すると燐蒸気添加の影響はほとんど見られない。

4.3 燐蒸気を含む還元ガスによる段階的還元

実験温度 900°C, 還元ガス CO-CO₂ (1/9) を用いヘマタイトペレットからマグネタイトへの還元におよぼす燐蒸気の影響を測定したところ Fig. 6 に示すようにこの場合にもPの添加により還元速度は大きくなっている。しかしながら、混合ガスを CO-CO₂ (1/1) に切り替え引き続きマグネタイトからウスタイトへの還元速度を測定してみたが、燐の影響はほとんどみられない。すなわちヘマタイトペレットを CO-CO₂ (1/9) 還元ガスでマグネタイトとし、次いで CO-CO₂ (1/1) に切り替えてウスタイトまで還元し、さらに還元ガス CO/CO₂ 比を 9/1 と変え Fe まで還元する一連の実験で燐蒸気を添加した場合としない場合について測定した。それによれば Fig. 7 に示すように燐蒸気を添加した方が著しく還元速度は大きく、特に H→M, W→Fe の還元期における燐蒸気の影響が顕著でありM→Wの間は燐蒸気添加の効果がほとんどみられない。

4.4 ウスタイトペレットの燐蒸気雰囲気中さらし時間の影響

次に実験を第2の方法で行った。すなわち、ヘマタイトペレットをウスタイトまで還元した後、まず N₂-P (3.45 × 10⁻⁴ atm) 混合ガス中に 5, 10 と 20 min さらして燐を吸収させその後 CO-CO₂ (9/1) 混合ガスで還元速度を測定した。この場合のペレットの燐吸収量

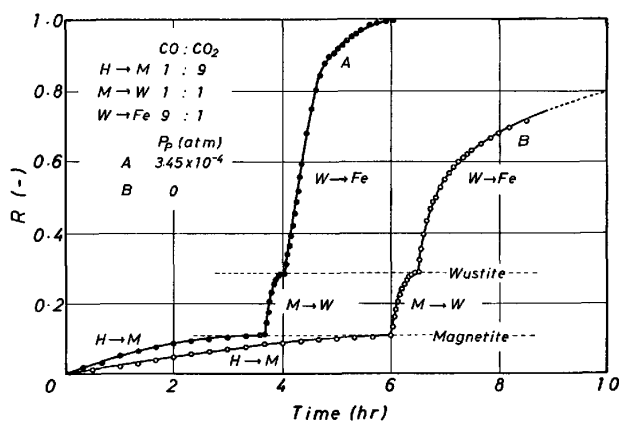


Fig. 7. Effect of phosphorus vapor on various reduction steps from hematite to iron at 900°C.

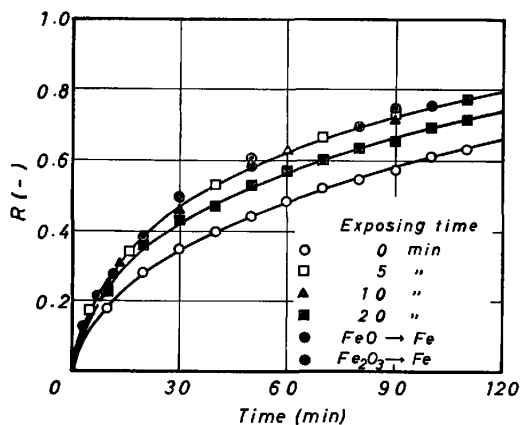


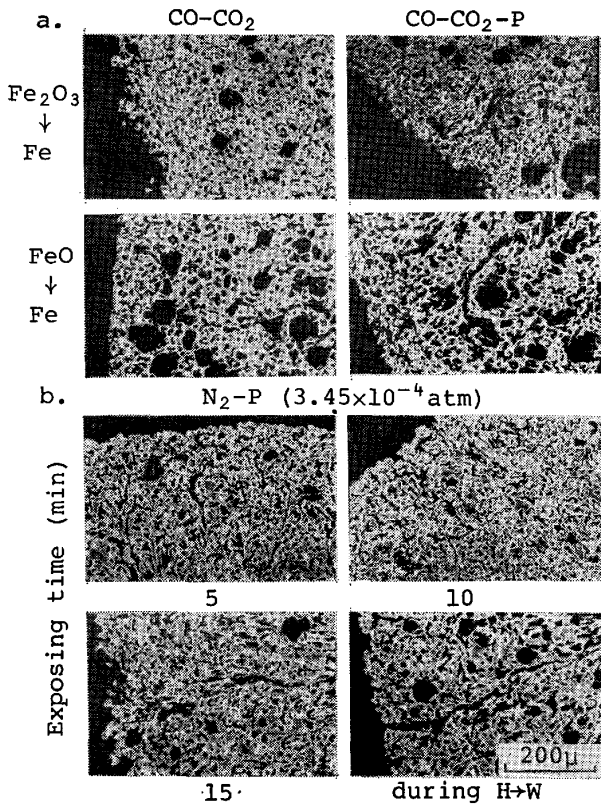
Fig. 8. Effect of exposing time in N₂-P(3.45 × 10⁻⁴ atm) on the reduction of wustite pellet with CO-CO₂ gas at 900°C.

は3~5分間に約0.3mgに達しその後の吸収量の増加はみられなかつた。むしろ重量減少がみられた。この第2の実験条件下においても Fig. 8 に示すように燐蒸気にさらしたペレットの還元速度はいずれもさらさない場合に比較して大きくなっている。また還元速度に及ぼすさらし時間の影響をみると5minおよび10minさらした場合は第1の実験方法での燐蒸気添加の場合とほとんど同じ効果がみられるが20minさらした場合はわずかながら還元速度が小さくなっている。

以上述べたように燐添加量が比較的低い条件下では反応ガス中に燐蒸気を添加あるいは燐蒸気にさらすと酸化鉄の還元反応速度は大きくなることが明らかとなつた。

4.5 還元終了後のペレット観察および燐分布

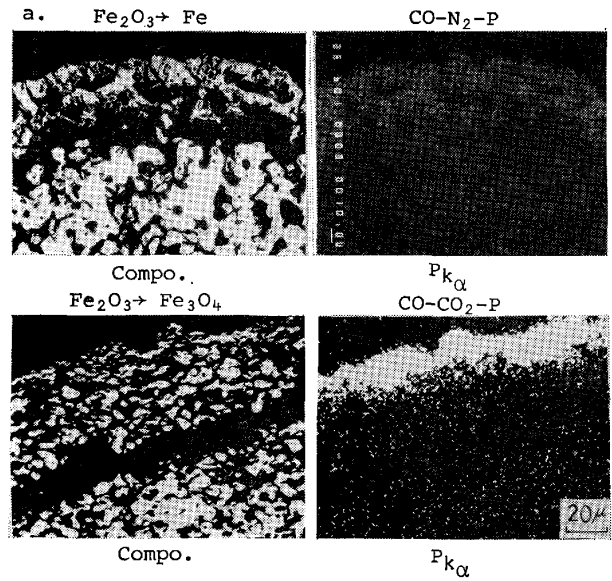
次に還元終了後のペレットの顕微鏡写真およびEPMA写真をPhoto. 2, 3に示した。顕微鏡写真Photo. 2によれば燐蒸気を添加した場合にはいずれの条件下においても気孔が大きくしかもその気孔が中心部に向かつて長く延びる挙動がみられる。またPhoto. 3は燐のEPMAイメージ写真であり、aは900°CでCO-N₂



a : Reductions from hematite to iron and from wustite to iron with CO-CO₂ and CO-CO₂-P gases at 900°C. b : Reduction from wustite that was exposed for various periods of time in N₂-P gas to iron with CO-CO₂ gas at 900°C.

Photo. 2. Fracture surface of reduced pellet.

(9/1) 還元ガスによつてヘマタイトペレットから Fe まで還元した試料のもので、一方 b は 900°C において CO-CO₂ (1/9) 混合ガスでヘマタイトからマグネタイトまで還元した場合の写真である。ただしどちらも燐蒸気分圧 3.45×10^{-4} atm を還元ガスに添加した場合を示す。それによれば燐は表面近傍に濃縮しその部分が剝離したようになっている。なお、マグネタイトまで還元した場合の表面層には Fe(PO₃)₃ が形成していた。次に Photo. 3a の試料において燐の濃度分布を求めるために EPMA による線分析を試みた結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 中には試料の表面近傍、中間および中心の三部について走査した測定結果をより合わせて示したが、試



a : Iron reduced from hematite with CO-N₂-P gas at 900°C. b : Magnetite reduced from hematite with CO-CO₂-P gas at 900°C. Photo. 3. EPMA image of a phosphorus in a reduced pellet.

料の気孔が大きい場合スミーズは無いものの燐は表面近傍にのみ存在し表面から 90~100 μ より内部には燐の存在がみとめられない。また Photo. 2 によれば燐蒸気を添加した場合には気孔径の増大がみられるので、還元後のペレットを用い燐蒸気を添加した場合としない場合について水銀ポロシメーターを使い気孔径分布を測定し比較を試みた。すなわち Fig. 10 によれば燐蒸気を添加した場合の方がわずかながら気孔径の大きいものが多くなっている。なおこの測定に用いたヘマタイトペレットの気孔率は燐蒸気を添加しない場合 11.80%，添加した場合 11.72% とほぼ同一であった。同様の結果が H. ITAYA ら⁶⁾の NaCl 蒸気を添加した還元実験でも報告されている。

5. 考 察

5.1 還元速度の解析

研究に用いたペレットの還元反応はほぼトポケミカルに進行していることが確認できたので反応は収支効果、

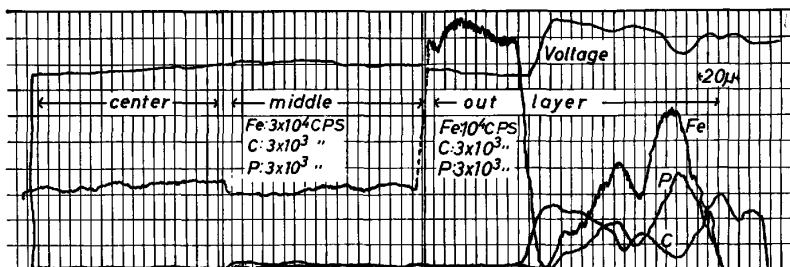


Fig. 9. Concentration profile of P, C and Fe in reduced pellet (Photo. 2. a) measured by EPMA.

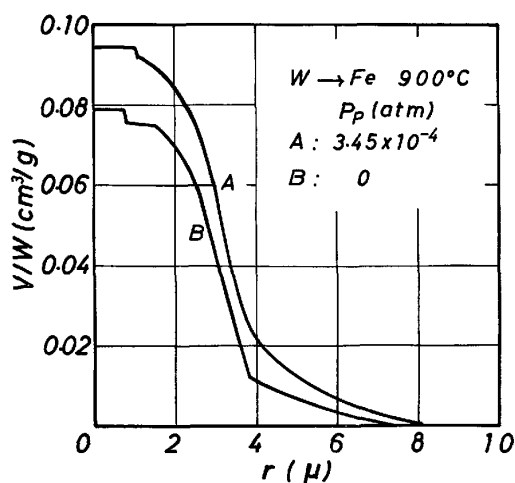


Fig. 10. Effect of phosphorus vapor on pore-radius distribution of reduced iron from wustite with CO-CO₂ gas.

ガス境膜内ガス拡散，還元鉄層内のガス拡散および反応界面における化学反応を経て進行すると思われる。したがってこのような場合の還元反応速度には未反応核モデルにもとづく混合律速式(2)式⁷⁾を適用できると考えられるので，本測定結果に(2)式をあてはめることにした。

$$\frac{C_b - C_0}{r_0 d_0} \cdot \frac{t}{f} - \frac{1}{K_F} \cdot \frac{3 - 3f + f^2}{3} = \frac{r_0}{6D_e} (3f - 2f^2) + \frac{1}{k_r(1 + 1/K)} \quad \dots\dots (2)$$

$$\text{ここで, } f = 1 - (1 - R)^{1/3} \quad 1/K_F = 1/k_r + 4\pi r_0^2/Q_T$$

$$k_r = D/2r_0(2.0 + 0.6R_e^{1/2} \cdot S_c^{1/3})$$

いま，一例として Fig. 8 に示した測定結果を(2)式の関係でプロットすると Fig. 11 に示すようにいずれも良い直線関係が成立し，この直線の勾配より還元鉄層内ガス有効拡散係数 D_e が，切片より反応速度定数 k_r を求めることができる。ここで取り扱いが簡単なウスタイトペレットの還元に関する解析結果から求めた D_e と k_r を総括して Table 1 に示すが， k_r の値はほぼ同一であるが D_e の値は同じ温度で比較した場合，燐蒸気分圧の増大にともない大きくなる。また，燐蒸気にさらされたペレットの D_e の値も大きいことが明らかである。なお，燐分圧が 1.08×10^{-3} atm の場合には未反応核モデルの適用が不可能であった。

次に Table 1 に示した温度の影響に関する k_r および D_e の測定結果を Fig. 12 に示すようにアウレニウスプロットすると D_e の活性化エネルギーは燐蒸気無添加の場合には 47.26 kcal/mol となり添加した時にはやや小さい 36.32 kcal/mol が得られる。一方， k_r については燐蒸気添加の影響がみられず活性化エネルギーは

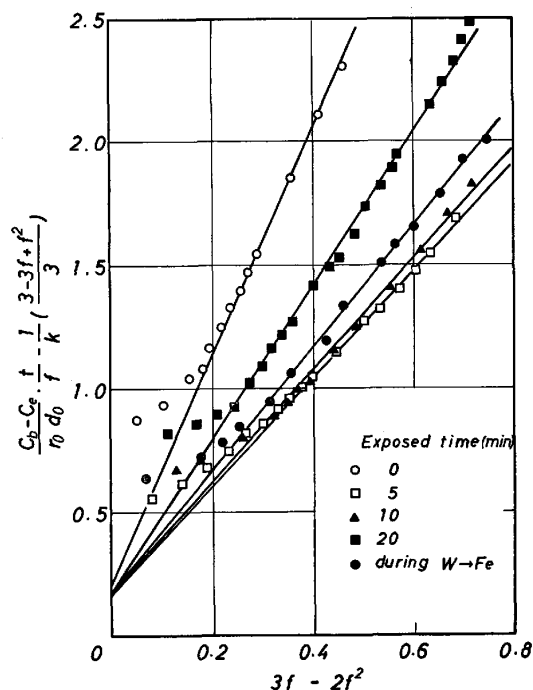


Fig. 11. Graphical analyses of the reduction rate of reduction curves shown in Fig. 8.

Table 1. Results of graphical analyses of the reduction curves shown in Fig. 4, 5 and 8.

P_p (atm)	Temp. °C	Porosity of Fe ₂ O ₃ (%)	D_e (cm ² /s)	k_r (cm/s)	
0	1000	10.87	0.102	1.41	
	950	11.95	0.054	1.62	
	900	11.42	0.021	1.25	
	850	12.35	0.010	1.21	
3.45×10^{-4}	1000	10.83	0.107	1.45	
	950	11.92	0.063	1.58	
	900	11.22	0.033	1.35	
	850	12.23	0.016	1.21	
3.45×10^{-4}	900	13.48	0.038	1.99	
4.48×10^{-4}	900	13.46	0.068	2.05	
1.08×10^{-3}	900	13.44	—	—	
Exposing time (min)	5	900	12.01	0.025	1.99
	10	900	11.35	0.024	1.99
	20	900	11.62	0.017	1.99

8.13 kcal/mol となった。

以上の結果から燐蒸気を添加したり燐蒸気にさらしたペレットの還元速度は還元鉄層内のガス拡散抵抗が低下して大きくなると考えられ，しかもこの拡散抵抗の低下は組織観察からも明らかのように燐蒸気添加により表面層の気孔径が増大し，また，その気孔が中心方向に延びて反応ガスの拡散移動が容易になったためと思われる。

一方，気孔径が大きくなつたり中心方向に長く延びる理由は明白でない。ただ，KHALAFLA ら⁸⁾や PIEPENBROCK ら⁹⁾ および佐山ら¹⁰⁾ はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物を添加したウスタイトの還元反応は，ウスタイト中へ添加物が固溶するとき生ずる歪みに

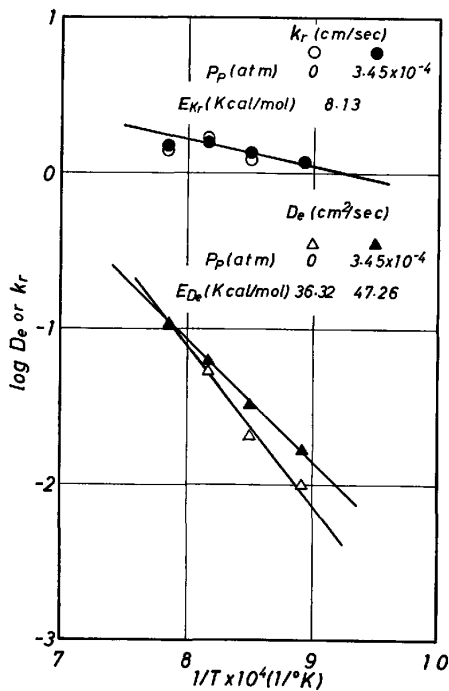


Fig. 12. Effect of temperature on the k_r and D_e given by the reduction of wustite pellet with CO-CO_2 and $\text{CO-CO}_2\text{-P}$ gas.

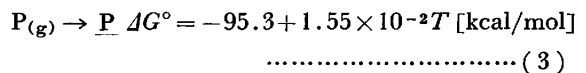
よりき裂が生ずるため還元速度が大きくなると述べている。一方、井口ら^{11)~13)}はウスタイト中に CaO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 などを添加し還元速度におよぼす添加物の影響を測定した結果、ウスタイト中に固溶する酸化物の場合反応界面に添加酸化物と酸化鉄の複合酸化物が析出し、ウスタイト中にき裂が生じ還元速度が大きくなることを明らかにした。本研究においても還元反応の進行にともない Fe_2P のごとき鉄燐化合物が生成し剝離現象がみられたことは井口らの報告による酸化物の複合物とはことなるが類似した現象と思われる。さらに、本研究では低温ほど燐蒸気添加の影響が大きいことからみて燐がペレット表面に吸着し焼結を抑制するためあるいは Fe_2P のような化合物を形成すべく吸着燐に向かつて Fe の拡散が起こるために気孔が増大したとも考えられる。

5.2 高炉内における燐蒸気分圧の推算

高炉内における燐化合物は強還元雰囲気のためほとんどすべてが還元され溶鉄中に移行するといわれている。しかし、一方高炉ダスト中にも燐の存在が確認されている。そこで燐分圧の推算法として、溶鉄中の燐と平衡する燐蒸気圧より求める方法およびダスト中の燐量と送風量の関係から求める方法により高炉内における燐分圧の推定を試みる。ここで高炉内に存在する燐の蒸気種として高田ら¹⁴⁾は P と P_2 の存在を確認しているが P , P_2 に関する熱力学的データが乏しく正確な値を求めることは困難である。わずかな熱力学的データをもとに本実験条

件において、例えば P 分圧が 3.45×10^{-8} atm のときこれと平衡する P_2 分圧を求めると 1.23×10^{-7} atm となる。この値は P 分圧に比べ非常に低いので無視できると考えられる。さらに、本実験で燐蒸気は(1)式の反応により得ており式の上からも P 蒸気であるので本研究においては燐蒸気種として P を考えることにした。

まず第一に溶鉄中の燐濃度をもとに推算してみる。すなわち(3)式の反応により溶鉄へ燐が移行し溶鉄中の燐は気相中の P 分圧に平衡した濃度になつているとみなす。



(3)式に示した ΔG° の値は山本らの報告¹⁵⁾によるものであるが、いま、溶鉄成分を 4% C , 0.8% Si , 0.5% Mn , 0.03% S および 0.3~0.1% P とした場合の 1600°C における平衡燐蒸気圧は(4)式の関係から 6.93×10^{-9} ~ 2.25×10^{-9} atm となる。この値は本実験条件に比べると非常に低い値である。

$$\begin{aligned} \log K_P &= \log \left(\frac{f_P [\text{wt}\% \text{P}]}{P_P} \right) = \log f_P + \log [\text{wt}\% \text{P}] \\ &\quad - \log P_P = 7.73 \\ \log f_P &= e_P^{\text{P}} [\text{wt}\% \text{P}] + e_C^{\text{P}} [\text{wt}\% \text{C}] + e_{\text{Si}}^{\text{P}} [\text{wt}\% \text{Si}] \\ &\quad + e_{\text{Mn}}^{\text{P}} [\text{wt}\% \text{Mn}] + e_{\text{S}}^{\text{P}} [\text{wt}\% \text{S}] \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

次に高炉ダスト中の燐量に関する資料を用いて推算を試みる。すなわち文献¹⁶⁾によれば乾ダスト中の燐濃度は 0.068%, 湿ダスト中では 0.080% であるが、いま簡単のために両方の平均値 0.074% をダスト中の燐濃度とする。一方、高炉ガス量を 1550 Nm^3/t , ダスト量を 15 kg/t として計算すると燐分圧は 5.65×10^{-6} atm となる。いずれにしても本実験条件と比べるとかなり低い値である。これはすべてが均一であるという条件下での値であり装入物中の燐化合物の偏析により部分的には高い燐分圧を示すところも考えられこのような所での反応は本実験結果が示すように還元速度も大きくなると思う。しかしながら全体的に見れば還元反応におよぼす実際操業高炉内の燐蒸気分圧の影響はほとんど無視できると考えられる。しかし、一方、炉内における燐の挙動についてみるならばボッシュ部近辺のメタル滴がかなりの燐を含有しているという報告¹⁷⁾からみて、ガス状の燐が還元ペレットあるいは還元鉱石などかなり反応してると考えられる。

6. 結 言

酸化鉄の CO-CO_2 混合ガスによる還元過程のうち $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$,

FeO→Fe をとりあげ各過程の還元反応速度におよぼす燐蒸気添加の影響を測定した結果、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ と $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ の場合には燐蒸気の影響はほとんどみられないが、他の場合には燐蒸気を添加することにより還元反応は促進されることを明らかにした。また還元終了後のペレットの組織観察によれば燐蒸気を還元ガスに添加した場合気孔径が増大しさらにその気孔が中心に向かつて延びる挙動を示すことが認められ還元鉄層内のガス拡散抵抗が減少して還元速度が大きくなることが示唆された。また、還元ガスに燐蒸気を添加するかわりに還元前にペレットを燐蒸気にさらした場合も還元速度は大きくなり組織も燐蒸気を添加した場合とほぼ同様であった。

燐蒸気分圧が 10^{-3} atm オーダー以上になると還元鉄と燐が反応し Fe_2P のような化合物を生成するため見かけの還元反応は一時停滞したりおそくなる。またマグネタイトまでの還元では表面に $Fe(PO_3)_3$ が生成していた。いずれの場合も燐は還元鉄表面近傍に濃縮し内部への侵入はみられなかった。

終わりに本研究の遂行にあたりご協力下さった当時学生の本全宗明 (現マキタ電機) および EPMA 装置と水銀ボロシメーターの貸与と御指導をいただいた名古屋工業試験所山田守通産技官、また光学顕微鏡の貸与の便宜をお計り下さった名古屋大学加藤鋭次助手の諸氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1899
- 2) 鉄鋼便覧第3版 I 基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 94 [丸善]
- 3) H. HAAS, K. GREBE, and F. OETERS: Stahl Eisen 99 (1979), p. 914
- 4) 桑野祿郎, 奥 隆夫, 小野陽一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1622
- 5) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), S 79
- 6) H. ITAYA, H.W. GUDENAU, and K.S. GOTO: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 429
- 7) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 8) S.E. KHALAFALLA and P.L. WESTON: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1494
- 9) R. PIEPENBROCK, K. KOCH, G. TRÖMEL, and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., 47 (1976), p. 141
- 10) 佐山惣吾, 植田芳信, 西川泰則, 吉田雄次: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1477
- 11) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 24
- 12) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 34
- 13) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1692
- 14) 高田至康, 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部俵児: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1114
- 15) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2032
- 16) 鉄鋼便覧第3版 II 製鉄・製鋼 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 318 [丸善]
- 17) 高炉内現象とその解析 (高炉反応部会編) (1979), p. 41 [日本鉄鋼協会]