

固体還元剤によるミルスケール充填層の還元*

遠藤一哉** 森岡恭昭** 伊藤俊治**

Ichiya Endo, Yasuaki Morioka and Shunji Itoh : Reduction of Packed Mill-scale Bed by Solid Reducing Agents. In the manufacturing process for obtaining reduced iron powder from mill-scale of rimmed steel strips, the production of iron powder is strictly controlled by the pre-reduction process of the packed mill-scale bed by coke. Consequently, for the increase of this product, the fundamental knowledge of a reduction mechanism of the packed bed has to be reviewed.

In this paper, time dependences of fractional reduction R for a packed columnar iron oxide bed at 1100°C were measured for various kinds of iron oxides with various particle sizes, using several reducing agents different in reactivity. Then, these results were analyzed by applying an unreacted core model.

The results obtained are as follows :

- (1) An unreacted core model is applicable to the reduction mechanism analysis.
- (2) The reactivity of a solid reducing agent has a considerable effect on R . The reactivity above about 20 vol% (critical value) is necessary for an increase of the reduction rate.
- (3) When a reducing agent with a reactivity above this critical value is used, for the reduction of -80 # mill-scale, both R and apparent density of the reduced sponge iron increase with decreasing mill-scale particle size. Below this critical value, on the other hand, the particle size dependences of both R and this apparent density are entirely reversed. However, for the reduction of +80 # mill-scale, those dependences are not recognized at any reactivity values.
- (4) The reduction of a packed ore bed containing much Fe_2O_3 is mainly controlled by an interfacial reaction. On the other hand, the reduction of a packed mill-scale bed containing much FeO is controlled both by a diffusion of CO gas through sponge iron and by an interfacial reaction.

(Received May 30, 1975)

I. 緒 言

ミルスケール還元鉄粉⁽¹⁾の製造において重要なことは、石炭コークス(瀝青炭から得られたコークス)による粗還元率(以下還元率という)を向上させ、生産量を増大し、かつ良質な鉄粉を得ることである。現在の生産工程では、ミルスケールの石炭コークスによる粗還元が律速となっている。この律速状態をいくらかでも緩和することにより、生産の増大が期待できる。これを達成するためには、ミルスケール充填層の還元機構を明らかにする必要がある。しかし、鉄酸化物充填層の固体還元剤による還元については川道⁽²⁾の報告があるだけでほとんど見られないが、還元性ガス流れ中の鉄酸化物ペレットの還元機構については非常に多く報告されている。本報は工業的規模の還元を対象とし、鉄酸化物粉末充填層の肉厚が大きく、しかも固体還元剤を用いているため、これら充填層の還元機構および測定

される結果は従来の直径の小さいペレットのガス流れ中での還元の場合と異なることが推定される。

そこで本報では、鉄酸化物の種類と粒度および固体還元剤の種類を変えて還元率を測定することにより、これら充填層の還元過程につき検討する。ここで、還元反応は CO ガスのみによる還元とし、非常に長い円柱状未反応殻モデルを採用し、ガス境膜内拡散律速(以下境膜律速という)、界面反応律速⁽³⁾(以下反応律速という)、反応生成層内拡散律速⁽⁴⁾(以下拡散律速という)およびこれらの混合律速⁽⁵⁾⁽⁶⁾からなる還元の総括反応式を導き、さらに本実験で得られた結果から、いずれの律速が支配的であるかを明らかにする。

本報でのガス境膜は従来の還元性ガス流れ中でのペレット還元の場合と異なり、鉄酸化物層の還元により拡散してくる CO_2 が還元剤の充填層で CO となり、 CO_2 が認められなくなる厚さを意味し、ここではこれをガス境膜とよぶ

** 川崎製鉄株式会社技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Chiba)

* 鉄粉製造における還元機構に関する研究(第1報)

ことにする。したがって、このガス境膜は還元剤のガス化反応性の程度によって異なると考えられる。

II. 理 論

はじめに、鉄酸化物充填層の固体還元剤による還元の総括反応速度式を導くにあたり、Fig.1 に示すような反応ガス濃度分布を有する非常に長い円柱状未反応殻モデルを用いることにし、還元反応は中心方向に進行するものとする。すなわち、反応ガスはガス境膜および多孔質な反応生成海綿鉄層(以下海綿鉄層という)を拡散し、未反応界面に達したのち、還元反応がこの界面で行なわれるものとする。

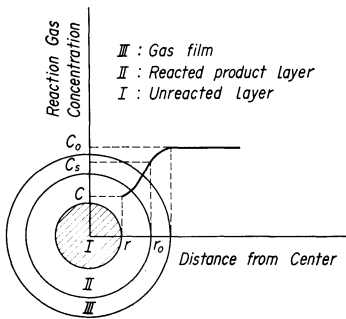


Fig.1 Unreacted core model for a packed columnar bed of iron oxide. (Cross section)

本実験において、ミルスケール充填層の海綿鉄層、未反応部の T.Fe 量を求めてみるとそれぞれ約 97 wt% 以上、約 76 wt% となり、後者の値はミルスケールの T.Fe 量にほぼ等しいこと、また、海綿鉄層と未反応部との境界が肉眼的観察によっても明瞭に認められることから、本実験の解析に用いられる未反応殻モデルは妥当性のあるものと考えられる。

つぎに、全体としての反応は反応ガスのガス境膜内拡散、海綿鉄層内拡散および界面反応が直列におこるものと仮定すれば、つぎの式が得られる。

(1) 反応律速のみのとき
$$t = \beta [1 - (1-R)^{1/2}] \quad (1)$$

(2) 拡散律速のみのとき
$$t = \alpha [(1-R) \ln(1-R) + R] \quad (2)$$

(3) 反応と拡散との混合律速のとき
$$\frac{t}{1 - (1-R)^{1/2}} = \alpha \frac{(1-R) \ln(1-R) + R}{1 - (1-R)^{1/2}} + \beta \quad (3)$$

(4) 境膜拡散と反応との混合律速のとき
$$\frac{t}{1 - (1-R)^{1/2}} = \beta + \gamma \frac{R}{1 - (1-R)^{1/2}} \quad (4)$$

ここで、

$$\alpha = \frac{r_0^2 d_0 (1-\epsilon)}{4 \text{Dep} (C_0 - C_e)} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{r_0 d_0 (1-\epsilon)}{k_r (1 + \frac{1}{K}) (C_0 - C_e)} \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{r_0 d_0 (1-\epsilon)}{2 k_f (C_0 - C_e)} \quad (7)$$

$$R = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \quad (8)$$

- R: 還元率 (-)
- r₀: 円柱状海綿鉄の外径 (cm)
- r: 未反応部の外径 (cm)
- d₀: 鉄酸化物の酸素モル濃度 (mol/cm³)
- ε: 充填層の気孔率 (-)
- Dep: 海綿鉄層の有効ガス拡散係数 (cm²/sec)
- t: 還元時間 (sec)
- C₀: ガス境膜外の反応ガス本体の濃度 (mol/cm³)
- C_e: 反応界面における平衡反応ガス濃度 (mol/cm³)
- k_f: ガス境膜内の物質移動係数 (cm/sec)
- k_r: 鉄酸化物の還元反応速度定数 (cm/sec)
- K: 鉄酸化物の還元平衡定数 (-)

III. 実験方法

1. 鉄酸化物原料

鉄酸化物原料としては、製鉄所で発生する低炭素リムド鋼ミルスケールおよび比較実験のためのパラボラ鉱石を用いた。これらの化学組成を Table 1 に示す。ミルスケールの T.Fe 量は鉱石のものより多い。

2. 還元剤

Table 2 に用いた還元剤の性状を示す。また、実験に供した還元剤の粒度はすべて 5 メッシュ以下である。ここで、使用したチャーはオーストラリア産褐炭を乾燥粉砕したのちブリケットに成形し、半乾溜した炭素材である。木炭は一般に市販されている国産品、石炭コークスは強粘結

Table 1 Chemical composition of raw iron oxides. (wt%)

	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃
Mill-scale from rimmed steel	74.4	0.45	65.8	32.7
Palabora ore	66.3	0.35	28.2	63.0

Table 2 Properties of reducing agents.

	Composition (wt%)				Reactivity (CO vol%)
	Moisture	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	
Char	3.38	87.6	6.98	2.03	92.4
Charcoal	2.40	85.5	9.97	2.09	74.2
Coal coke	0.24	87.5	1.21	11.0	24.3
Oil coke	1.00	87.0	11.6	0.20	18.8

炭から得られた冶金用粉末状国産品、オイルコックスは米国産品である。固定炭素量はいずれの還元剤においても約 85 wt% でほぼ同値である。チャー、木炭のガス化反応性(以下反応性という)は石炭コックス、オイルコックスなどのものよりきわめて高い。なお、反応性の測定は-10~+25 メッシュ粉につき JIS-K 2151 に準じて行なった。

3. 鉄酸化物原料, 還元剤の充填方法および還元率測定

使用した鉄酸化物, 還元剤, 充填形状および還元容器の寸法, 材質を Table 3 に示す。まず, 原料をまったく通気性が認められない還元容器内の中央部に円柱状となるように充填し, つぎに還元剤をこの円柱の外, 上下の残る空間に装入したのち同じ材質の板で蓋をした。ここで, チャー, 石炭コックスおよびオイルコックス充填層の気孔率はほぼ 0.5 であり, 木炭の場合には 0.7 であった。これらを 1100 °C で所定の時間加熱した。昇温時間は 4 hr 一定とした。得られた海綿鉄の円柱中央部を切断後, Fig. 1 に示す横断面の未反応部の外径 r および海綿鉄の外径 r_0 を測定し, 式 (8) により還元率 R を求めた。

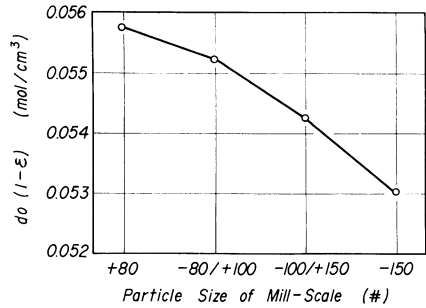


Fig. 2 Relation between oxygen molar concentration $d_0(1-\epsilon)$ and particle size of mill-scale.

り, ミルスケールが微粒になるほど密な海綿鉄が得られるものと考えられる。

Fig. 3(a)の負の粒度依存性を示す反応性と(b)の正の依存性を示すものとの境界値(以下臨界反応値という)は Table 2 から 18.8~24.3 vol% の範囲内に存在することがわかる。したがって, これ以上の値を有する還元剤において負の粒度依存性を示すものと考えられる。

Table 3 Experimental conditions.

Experiment	Raw material, particle size (#)	Reducing agent	Dimension of packed column. O.D (mm ϕ) \times height (mm)	Dimension of cylindrical container. O.D (mm ϕ) \times I.D (mm ϕ) \times height (mm)
Effect of raw material	Mill-scale (-80) Ore	Coal coke	110 \times 150	215 \times 210 \times 215 (made of steel)
Effect of particle size of raw material	Mill-scale $\begin{pmatrix} +80 \\ -80/+100 \\ -100/+150 \\ -150 \end{pmatrix}$	Coal coke Oil coke	68 \times 85	180 \times 140 \times 140 (made of ceramics)
Effect of reducing agent	Mill-scale (-100)	Coal coke 75 coal coke + 25 charcoal 75 coal coke + 25 char	80 \times 75	180 \times 140 \times 140 (made of ceramics)

IV. 実験結果

1. 充填層の酸素モル濃度および海綿鉄の見掛け密度

ミルスケール充填層の酸素モル濃度 $d_0(1-\epsilon)$ とミルスケール粒度との関係を Fig. 2 に示す。ミルスケールが微粒になるほど ϵ が大きくなるので $d_0(1-\epsilon)$ は低下する。

ミルスケールからの海綿鉄の見掛け密度におよぼすミルスケール粒度の影響を Fig. 3 に示す。石炭コックスのように比較的反応性が大きい還元剤では, ミルスケールが微粒になるとその比表面積が増大するため還元反応は比較的迅速に進行し, 一方, ミルスケール充填層表面または内部の焼結があまり促進されない。その結果, 比較的多孔質のミルスケール充填層を還元することになるので, このような多孔質海綿鉄が得られるものと考えられる。一方, オイルコックスのように反応性が劣る還元剤では逆の現象がおこ

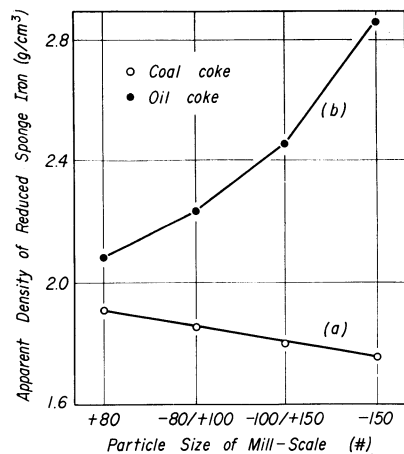


Fig. 3 Effect of particle size of mill-scale on apparent density of reduced sponge iron.

しかし、ミルスケールが粗粒(約80メッシュ以上)になると比表面積が低下するため焼結反応が進行しにくく、かつ還元反応も緩和されるので海綿鉄の見掛け密度におよぼす反応性の影響は少なくなり、この密度はFig.2でわかるようにほとんど一定値(約2.0 g/cm³)に近づくものと考えられる。

2. 還元率におよぼす原料の種類の影響

酸化物充填層における還元率の時間依存性をFig.4に示す。鉱石充填層では1100°Cで還元時間が約40hr以上するとき、 R はほぼ1.0となるが、ミルスケールでは40hr以上でも完全には還元されず、 R は約0.9で飽和する。このようにFe₂O₃を多く含有する鉄酸化物ほど大きな R が得られる。

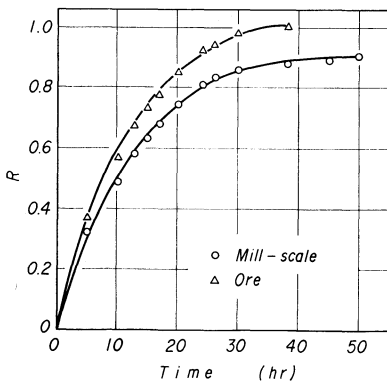


Fig.4 Time dependence of the fractional reduction R for various iron oxides. (Particle size: -80#, reducing agent: coal coke)

3. 還元率におよぼす原料粒度の影響

種々の粒度のミルスケールを石炭コークス、オイルコークスでそれぞれ還元したときの還元率の時間依存性をFig.5, 6に示す。80メッシュより粗粒のミルスケールでは石炭コークス、オイルコークスのいずれの還元剤においても10hr, 20hrでの R はそれぞれ0.67, 0.85となり、

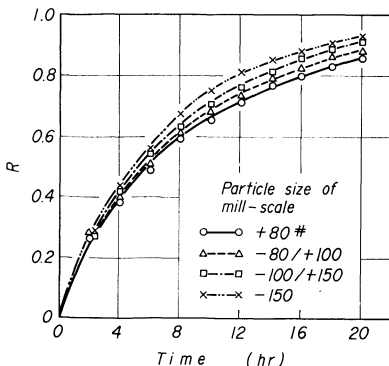


Fig.5 Time dependence of the fractional reduction R for various particle sizes of mill-scale. (Reducing agent: coal coke)

還元剤の相違により生ずる R の差異はほとんど認められなかった。しかし、ミルスケールがこれより微粒になると R は石炭コークスで大きく、逆にオイルコークスで小さくなる。

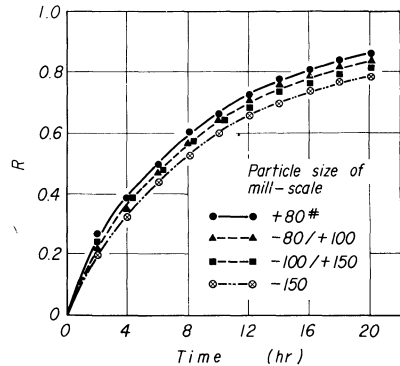


Fig.6 Time dependence of the fractional reduction R for various particle sizes of mill-scale. (Reducing agent: oil coke)

4. 還元率におよぼす還元剤の影響

反応性の異なる還元剤すなわち石炭コークスおよびこれに木炭またはチャーを添加したのを用い、ミルスケール充填層を還元したときの還元率の時間依存性をFig.7に示す。木炭またはチャー添加により R は大きく向上している。この効果はチャー添加の場合にもっとも大きい。

さらに実験結果として、20hrにおける最終還元率は、石炭コークスにチャーを25, 50wt%添加すると無添加に比較してそれぞれ約1.3倍, 約1.4倍向上し、また、木炭を25, 50wt%添加するとそれぞれ約1.2倍, 約1.3倍向上することが判明した。

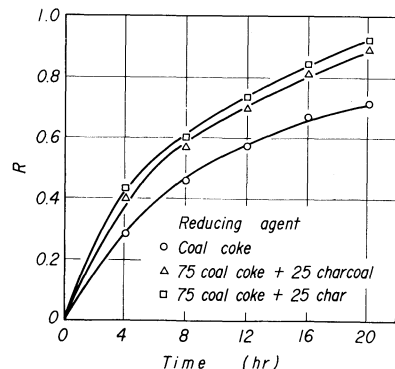


Fig.7 Time dependence of the fractional reduction R for various reducing agents. (Particle size of mill-scale: -100#)

V. 考 察

1. 律速におよぼす原料の種類の影響

Fig.4の測定結果を反応律速による式(1)または拡散律速による式(2)にしたがってプロットしたものがFig.8

であり、混合律速による式(3)にしたがってプロットしたものが Fig.9 である。

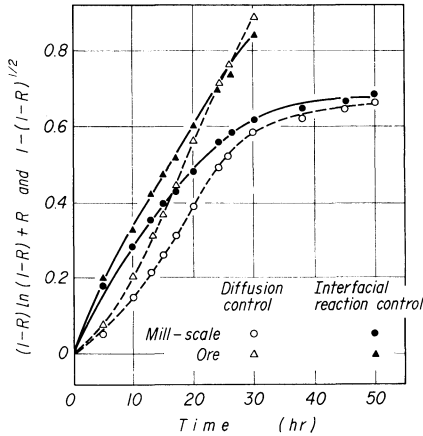


Fig. 8 Time dependence of $(1-R)\ln(1-R)+R$ and $1-(1-R)^{1/2}$ for various iron oxides. (Particle size: -80 #)

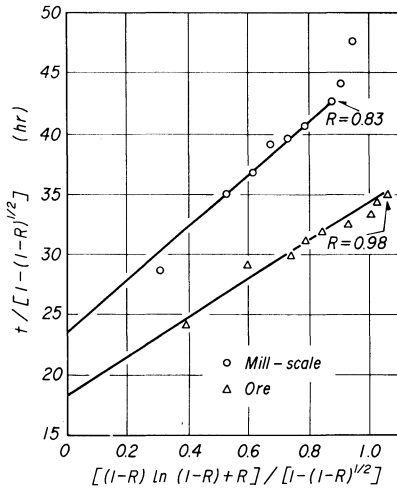


Fig. 9 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $[(1-R)\ln(1-R)+R]/[1-(1-R)^{1/2}]$ for various iron oxides. (Particle size: -80 #, reducing agent: coal coke)

Fig. 8 から鉱石充填層の還元は拡散律速よりむしろ反応律速にしたがって進行するものと考えられる。一方、ミルスケールの還元は拡散または反応律速の式から大きくはずれるため、単一の律速によるものではなく、むしろ Fig. 9 において直線性が得られたことからして反応と拡散との混合律速により進行するものと考えられる。なお、ミルスケールの還元では、Fig. 9 に示すように R が 0.83 以上で直線から大きくはずれている。この理由は、 R の大きいところで海綿鉄の見掛け密度が大きく、すなわち Dep が非常に小さくなるので式(5)の α が急激に大きくなるためと考えられる。この傾向は実験結果とよく一致し、還元時間の経過とともに海綿鉄の焼結が進行することを意味する。

Fig. 9 のミルスケール還元の場合、直線の勾配 α , 切片 β が鉱石還元のものよりそれぞれ大きくなる理由は、ミルスケール充填層の $d_0(1-\epsilon)$ が鉱石のものより大きくなることおよびミルスケール海綿鉄の見掛け密度が大きくなる結果 Dep が小さくなることのためと考えられる。したがって、ミルスケール充填層の還元機構は未反応殻モデルによる反応と拡散との混合律速により矛盾なく説明され、式(3)の適用は妥当なものと思われる。

2. 律速におよぼす原料粒度の影響

前述によりミルスケール充填層の還元機構は式(3)の混合律速にしたがうことが判明した。つぎに、Fig. 5, 6 の測定結果を Fig. 9 と同様にプロットしたものをそれぞれ Fig. 10, 11 に示す。これらの図において R が約 0.80 以下で直線性が成立している。

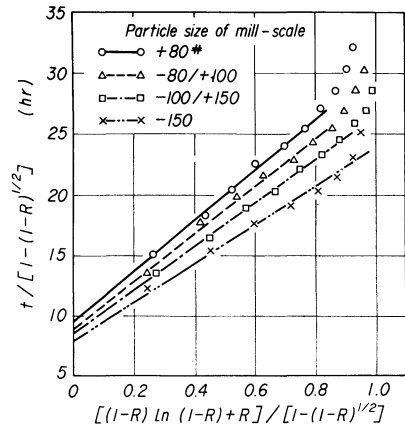


Fig. 10 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $[(1-R)\ln(1-R)+R]/[1-(1-R)^{1/2}]$ for various particle sizes of mill-scale. (Reducing agent: coal coke)

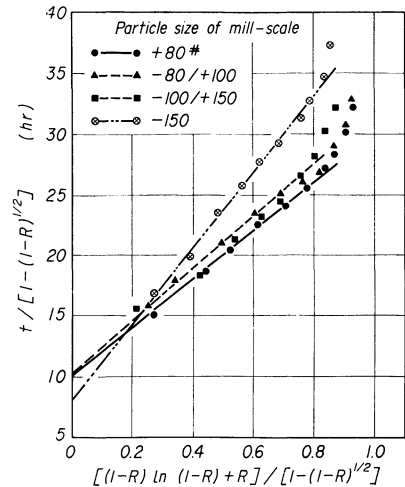


Fig. 11 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $[(1-R)\ln(1-R)+R]/[1-(1-R)^{1/2}]$ for various particle sizes of mill-scale. (Reducing agent: oil coke)

石炭コークスのような比較的反応性が大きい還元剤においては、Fig.10に示すようにミルスケールが微粒になるほど α, β はいずれも小さくなる。この理由は、ミルスケールが微粒になるほど $d_0(1-\epsilon)$ が小さく、式(5)のDepが大きくなり、かつ式(6)の k_r が大きくなるためと考えられる。

一方、オイルコークスのような反応性の劣る還元剤においては、Fig.11に示すようにミルスケールが微粒になるほど α は大きく、 β は小さくなる。 β が小さくなる理由は前述と同様であるが、 α が大きくなるためには $d_0(1-\epsilon)$ の減少割合がDepのものより小さいという仮定が必要である。この仮定が成立すれば反応性の劣る還元剤による還元はやはり式(3)の混合律速で説明される。この仮定の妥当性は本実験から明らかにされないが、他方、 β/α の測定値が微粒になるほど小さくなり、また、理論から得られる $\beta/\alpha=4\text{Dep}/k_r r_0(1+1/K)$ も小さくなることから実験と理論との定性的な一致をみることができる。

つぎに、Fig.10, 11の-150および+80メッシュミルスケールにおける測定結果をまとめてFig.12に示す。この図において、直線(a)と(c)とを比較すると、この場合ミルスケール粒度が等しいので $d_0(1-\epsilon)$ および k_r はそれぞれ等しく、Depおよび k_f はそれぞれ異なると考えられる。実際、石炭コークスによる還元でのDepはオイルコークスによるものより大きくなるので直線(c)の α は直線(a)のものより小さくなる。また、直線(a)および(c)の β は両直線ではほぼ等しくなる。したがって、還元剤の差異によるRの変化も定性的に説明される。これに関してはのちほど考察する。

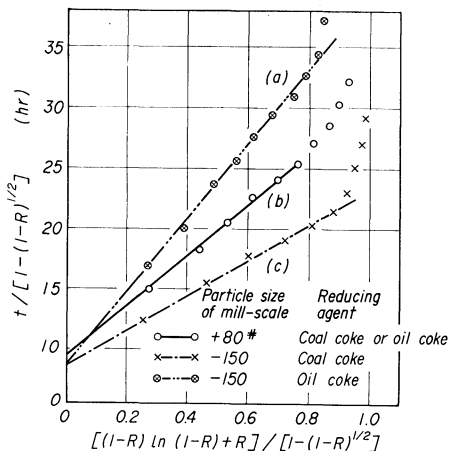


Fig.12 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $[(1-R)\ln(1-R)+R]/[1-(1-R)^{1/2}]$. (Replotting of Fig.10 and 11)

ミルスケールが粗粒になると反応性の優劣にかかわらず海綿鉄の見掛け密度はほぼ等しくなるためDepが等しくなり、この結果、式(5)の α 、式(6)の β はそれぞれ等しくなるので、直線(b)に示すように石炭コークスとオイルコークスにおける直線は一致することになる。

ここで、海綿鉄の気孔率 ϵ_0 のDepへの依存性について考察する。まず、Fig.12の直線(a)、(c)の α を求め、式(5)からDepを評価すると、直線(c) ($\epsilon_{01}=0.78$)で $\text{Dep}_1=6.45 \times 10^{-2} r_0^2 d_0(1-\epsilon)/4(C_0-C_e)$ 、直線(a) ($\epsilon_{02}=0.64$)で $\text{Dep}_2=3.25 \times 10^{-2} r_0^2 d_0(1-\epsilon)/4(C_0-C_e)$ となる。これらから $(\text{Dep}_1/\text{Dep}_2)/(\epsilon_{01}/\epsilon_{02})=1.6$ となる。一方、文献⁽⁷⁾⁽⁸⁾によると $\epsilon_0=0.3\sim 0.7$ で、この比は約1.5となり、本実験のものとはほぼ一致するので、ここで得られた $\text{Dep}_1/\text{Dep}_2$ はほぼ妥当であることが想像される。

さらに、還元温度1100°Cでの測定値をプロットしたFig.10の直線部の勾配、切片の値から、それぞれ式(5)、(6)を用いてDep、 k_r を求めると、ミルスケール粒度が+80、-80/+100、-100/+150、-150#でDepはそれぞれ0.92, 1.02, 1.04, 1.18 cm²/secであり、また k_r はそれぞれ0.63, 0.66, 0.67, 0.72 cm/secであった。いっぽうパラボラ鉱石でのDep、 k_r もミルスケールの場合とほぼ同程度の値がそれぞれ得られた。ここで、KはCO-CO₂系ガス中におけるFeOとFeとの平衡定数⁽⁹⁾を用いた。また、本実験では通気性のない容器を用いていること、および山道⁽²⁾が指摘しているように容器内への空気の拡散がない「B機構」とによりCOがある飽和値となって定常状態が得られる。また、還元剤の量は十分であるため、CoはCOガスが100%に相当する値となると考えられる。これらから求められたDep、 k_r の値は鉄酸化物のCOガスまたはコークスによる還元での値^{(2)(9)~(11)}にはほぼ等しくなっている。

したがって、還元率におよぼすミルスケール粒度の影響は反応と拡散との混合律速により矛盾なく説明される。

3. 律速におよぼす還元剤の影響

Fig.7の測定結果を、Fig.9と同様にプロットしたものがFig.13である。この図に示すように直線性が成立することから反応と拡散との混合律速であることが認められる。

つぎに、還元剤の種類による影響について考察する。Fig.13では、一定粒度のミルスケールを使用しているため、 $d_0(1-\epsilon)$ は等しくなるが、Depが異なるので、式(5)の α に差異が発生するものと考えられる。

これまでの考察では、ガス境膜抵抗を無視して考察したが、還元初期では、この抵抗は拡散抵抗より大きくなると考えられるので境膜拡散と反応との混合律速で結果を解析する必要がある。そこで、Fig.7の測定結果を拡散抵抗を無視した混合律速による式(4)にしたがってプロットしたものがFig.14である。ここで、切片 β がFig.13のものと同しくなるようにして式(4)の γ を求めると、石炭コークス100%、木炭添加、チャー添加でそれぞれ26.0, 14.6, 12.0となり、このとき反応性はそれぞれ24.3, 59.9, 66.5%となるので反応性が優れる還元剤ほど γ は小さく、

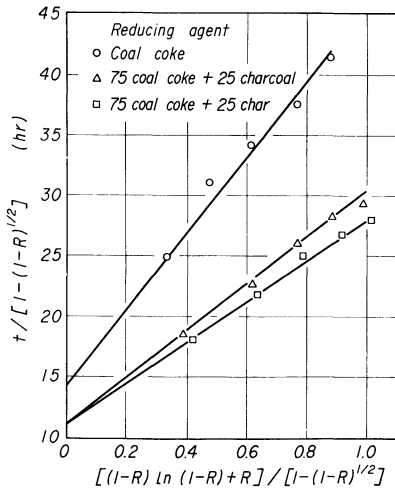


Fig.13 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $[(1-R)\ln(1-R)+R]/[1-(1-R)^{1/2}]$ for various reducing agents. (Particle size of mill-scale: -100 #)

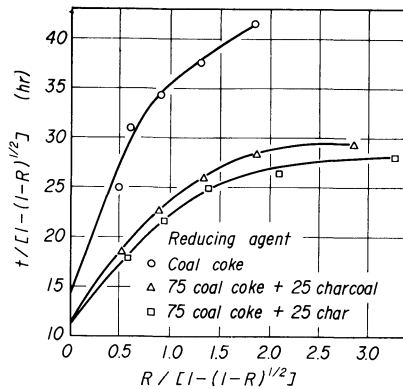


Fig.14 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $R/[1-(1-R)^{1/2}]$ for various reducing agents. (Particle size of mill-scale: -100 #)

すなわち k_f は大きくなり、反応性が優れる場合にガス境膜抵抗は無視されるようになる。

さらに、還元中期ではこの境膜抵抗より海綿鉄層内拡散抵抗が大きくなるので境膜抵抗は無視でき、式(3)の混合律速を考慮すれば十分であると考えられる。

したがって、Fig.12, 13 に示す還元率におよぼす還元剤の種類の影響は境膜抵抗すなわち k_f の差異により発生するものと考えられる。

以上の考察から、還元温度が 1100°C 一定で、還元率を向上させるには α , β および γ を同時に小さくすることすなわち $r_0 d_0(1-\epsilon)$ を小さく、かつ Dep , k_r および k_f を大きくすればよいことがわかる。このためには経済性を無視すれば r_0 を小さくすることはもちろんのこと、 $d_0(1-\epsilon)$ を小さく、かつ k_r を大きくするためには微粒なミルスケールを用いること、同時に、大きな Dep および k_f を得るた

めに反応性が優れる還元剤を用いることが望ましい。反応性が劣る還元剤を用いる場合には、 Dep が小さくならないよう海綿鉄の焼結をなるべく抑制し、拡散律速を緩和させるよう比較的粗粒のミルスケールを用いる必要がある。

VI. 結 言

ミルスケール充填層の固体還元剤による還元機構を円柱状未反応殻モデルにしたがって解析した結果、つぎのようなどが判明した。

- (1) この還元機構の解析にこのモデルを適用することは妥当である。
- (2) この還元において、還元剤のガス化反応性が非常に重要な因子である。還元を促進させるには約20% (臨界値) 以上の反応性が必要である。

(3) 臨界値以上の反応性を有する還元剤を用いる場合、ミルスケール粒度が約80メッシュより微粒になるほど還元率が増大し、この海綿鉄の見掛け密度は低下する。臨界値未満では還元率および見掛け密度の粒度依存性はまったく逆の傾向を示す。しかし、ミルスケール粒度が約80メッシュより粗粒になるといかなる還元剤においてもこれらの粒度依存性は認められない。

(4) 鉱石のように Fe_2O_3 を多く含む鉄酸化物充填層の還元機構はほぼ界面反応律速で、ミルスケールのように FeO を多く含むものでは界面反応と海綿鉄層の CO ガス拡散との混合律速により、それぞれ説明される。

おわりに、本実験の遂行にあたり協力いただいた川崎製鉄(株)溶接棒鉄粉工場 野中 浩部長、安田勢二課長、また本研究をまとめるにあたり有益なご討論をいただいた川崎製鉄(株)技術研究所 梶永剛啓、近藤幹夫両主任研究員の皆様に厚く謝意を表します。

文 献

- (1) 森岡恭昭：川崎製鉄技報，1(1969)，65。
- (2) 山道吉和：金属学会誌，26(1962)，754，760。
- (3) W.M. Mckewan：Trans. Met. Soc. AIME，212(1958)，791；218(1960)，2。
- (4) L.V. Bogdandy and W. Janke：Z. Electrochem., 61(1957)，1146。
- (5) B.B.L. Seth and H.U. Ross：Trans. Met. Soc. AIME，233(1965)，180。
- (6) 徳田昌則，吉越英之，大谷正康：鉄と鋼，56(1970) 113。
- (7) E.T. Turkdogan and J.V. Vinters：Met. Trans., 2(1971)，3175。
- (8) J.A. Currie：Brit. J. Appl. Phys., 11(1960)，318。
- (9) 八木順一郎，高橋礼二郎，大森康男：鉄と鋼，57(1971)，1453。
- (10) 谷口正彦，久保敏彦，鞭 巖：鉄と鋼，56(1970)，156。
- (11) 嶋村鉄郎，照井敏勝，大森康男，三本木貢治：鉄と鋼，56(1970)，1594。