

Table 3. Experimental result by 3 stages fluidized reactor.

Exp. No.	Reaction pressure	Gas velocity	Weight of product	T. Fe of product	Reduction degree	Hold up of ore	Residence time of ore	Feed rate of ore
	kg/cm ² G	Nm ³ /hr	kg/hr	%	%	kg	hr	kg/hr
A-1	2.0	150	28.5	96.62	95.88	129.6	4.54	40.0
A-2	2.0	200	41.7	96.66	95.98	134.3	3.22	58.6
A-3	2.5	150	34.4	94.80	91.25	165.3	4.89	47.4
A-4	2.5	200	47.5	93.96	89.07	150.1	3.17	64.8
A-5	3.0	200	37.6	96.65	95.96	141.6	3.77	52.8
A-6	3.0	250	44.0	96.92	96.63	144.5	3.28	62.0

Table 4. Experimental result by 1 stage fluidized reactor.

Exp. No.	Reaction pressure	Gas velocity	N ₂ fraction in reducing gas	Weight of product	T. Fe of product	Reduction degree	Hold up of ore	Residence time of ore	Feed rate of ore
	kg/cm ² G	Nm ³ /hr	%	kg/hr	%	%	kg	hr	kg/hr
B-1	1.5	150	2.5	20.1	91.65	82.83	33.9	1.69	26.8
B-2	2.5	200	2.5	19.4	94.92	91.57	36.6	1.89	26.8
B-3	3.0	250	2.5	34.5	95.56	93.21	128.3	3.72	47.9
B-4	2.0	200	20	23.9	94.13	89.51	107.8	4.52	32.6
B-5	3.0	250	20	33.5	95.33	92.62	111.6	3.33	46.4
B-6	2.0	200	10	25.8	94.16	89.59	96.3	3.73	35.3

事ができた。

文 献

1) 日本鉄鋼協会第 69 回講演大会に発表の予定

169.152.263.33: 169.094.1

1622.391.1

(28) 予備還元により製造したマグネタイトおよびヴスタイトの被還元性について

(酸化鉄の還元に関する研究—Ⅳ)

東京大学工学部

工博 松下 幸雄・○徳田 昌則

Reducibility of Magnetite and Wüstite Prepared by Reduction of Hematite Powder.

(Studies on the reduction of Iron oxides—Ⅳ)

Dr. Yukio MATSUSHITA and Masanori TOKUDA.

1. 緒 言

前報¹⁾で、著者らは還元の進行過程において気孔内ガス拡散の過程が、総体の還元速度に大きく関与し、特にヴスタイトが還元される段階では、反応帯がヴスタイト相全体にまで拡大するため、マクロ的な反応界面を設定し、この界面が試片内部へ進行するというモデルでは、還元過程を正しく把握することができないことを指摘した。すなわち、反応帯が拡大している場合には、反応帯全体が各場所の還元ガスの還元能に応じて反応にあづかっている。著者らは、このようなモデルの典型的な例として、一旦ヴスタイトまで還元したペレットを更に金属

鉄へ還元する場合に、還元反応が試片全体にわたって進行することを認めた。そこで、多孔質触媒におけるガス反応について導出され、Bogdandy²⁾が還元反応に適用した式を用いてこの場合の還元反応を記述し、あわせて、著者らが気孔分布の測定結果から得た有効拡散係数とマクロ気孔率との関係の正当性を確認することを試みた。

その結果、700°C で CO+CO₂ 混合ガスにより 3 時間還元して得たヴスタイトの還元では、実験結果とほぼよく一致することが確かめられた。しかし、同じ条件で 900°C で得たヴスタイトの金属鉄への還元では、大きな食い違いがみられ、還元の進行状態が、その顕微鏡組織からは同じモデルとみなされる場合でも、同一速度式を適用することはできないことがわかった。

このように、得られたヴスタイトの性質が、その製造温度により著しく異なり、以降の還元過程に大きな影響を与えるということは、還元機構をきわめる上に重要な示唆を与えるもので、かかる観点からの研究は、ENGELL & KOHL³⁾ が緻密なヴスタイトを製造して行なつた研究を除けば例がない。それで著者らは、還元途上に現われる低次酸化鉄の履歴が、以後の還元過程に与える影響を調べ、その機構について若干の考察を行なつた。

2. 実験方法

試薬ヘマタイトを 1200°C で 1 hr 加熱処理後、粉碎して -145 メッシュのものを試料として用いた。還元マグネタイトおよびヴスタイトは、各温度で平衡組成に調整した CO+CO₂ 混合ガスにより還元して得た。前者は、500, 700, 900°C で 1 hr 還元し、重量変化より完全にマグネタイトへ還元されていることを確かめた。後者は、700 および 900°C で 3 hr 還元して得た。その化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical analysis of prepared Wüstite.

Preparation temperature	T. Fe	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
700°C	76.84%	65.46%	11.38%
900°C	77.38%	65.35%	11.91%

かくして得たマグネタイトを 700°C で、ヴスタイトを 600, 700, 800, 900°C の各温度で H₂ ガスにより還元した。所定の還元温度に到達するまでの加熱期間は、約 900°C に加熱した Ti で洗浄した Ar ガスを通した。900°C で 30 min Ar 気流中で保持しても、酸化による重量増加は無視し得る程度であつた。還元ガス流量は 200 cc/min (室温) で、還元率は熱天秤による重量変化から求めた。

3. 実験結果

Fig. 1 で、曲線 Ia, IIa, IIIa は、おののおの 500, 700, 900°C で還元して得たマグネタイトを 700°C にて H₂ ガスにより還元した際の還元曲線である。Ib, IIb は、おののおの Ia, IIIa と同じ条件で製造したマグネタイトを、Ib は 700°C で 4 hr, IIb は 900°C で 1.5 hr Ar 気流中で加熱保持後、おののおの 700°C で H₂ ガスにより還元した際の還元曲線である。ただし、IIb の場合は特に還元ガス流量は 480 cc/min であつた。本実験条件では、還元速度は還元ガス流量の影響を受けるので、還元時間 5 min 付近まで、IIIa よりも IIb の方が還元速度が大きいのはこのことと関連していると推定される。しかし、還元時間 7 min 以後では、IIb に著しい還元速度の低下が認められる。

Fig. 2 に、700°C で製造したヴスタイトの還元曲線を示す。特に IIb の曲線は、ヴスタイトを一旦 900°C で 1 hr Ar 気流中で加熱保持後、700°C で還元したものである。このような前処理を施さないで還元した IIa に比べ、還元初期を除いて、還元速度の著しい低下が認められる。

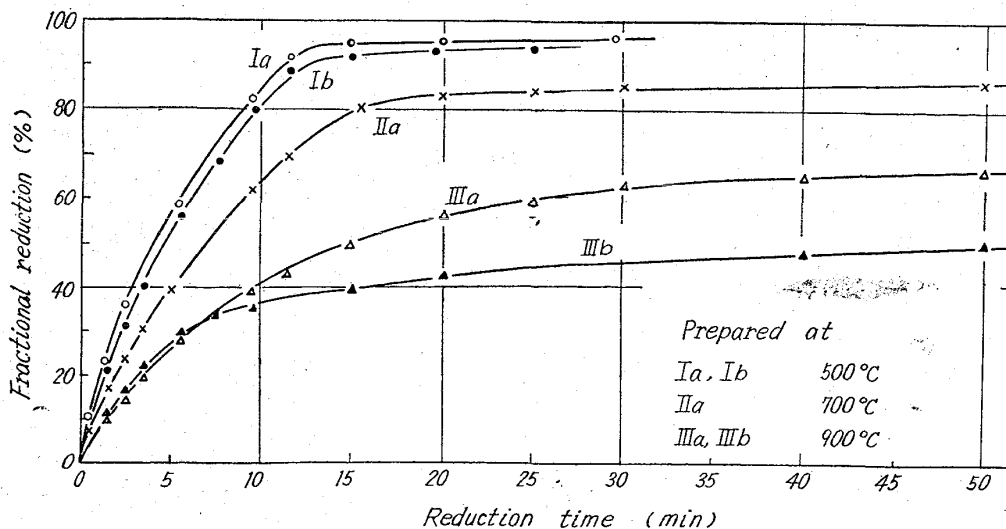


Fig. 1. Reduction curve of magnetite prepared at various temperatures. Reduction temperature 700°C.

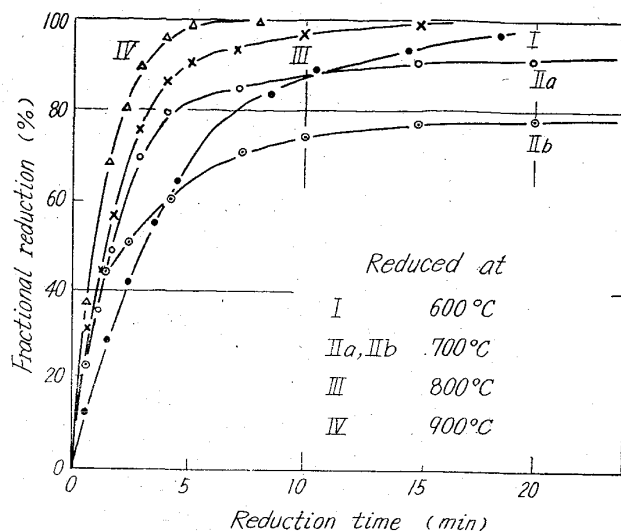


Fig. 2. Temperature dependence of reduction of wüstite prepared at 700°C.

Fig. 3 に、900°C で製造したヴスタイトの還元曲線を示す。Fig. 2 と比較して還元速度の低下がきわめて著しい。

4. 考察

以上の実験結果は以下のごとく総括される。

(i) 同一ヘマタイト試料より還元して得られた低次酸化鉄の、それ以後の還元過程は、その製造条件によりきわめて著しい影響を受ける。

(ii) 特に製造温度の影響は著しく、製造温度の異なる試料を同一温度で還元した場合、低温で製造されたものの程その還元速度は大きく、到達還元率（一定時間で還元速度が急速に低下し、還元が実質的に停滞してしまうときの還元率）が高い。

(iii) 同一温度で製造された試料でも、900°C で 1 hr または 700°C で 4 hr などの加熱処理を受けることにより、還元速度ならびに到達還元率が低下する。

(iv) 得られたヴスタイトの還元曲線は、700°C 以上と 600°C の場合とで異なる。特に 700°C と 600°C の

還元曲線を比較すると、前者では初期の還元速度はより大きい、還元率の低いところで急激に低下し、ために到達還元率は低い。一方後者では、初期の還元速度は相対的に小さいが、速度が急激に低下することはない。このためたとえば 900°C で製造したヴスタイトは 600°C で還元される場合、100min で還元率 97% に達し、還元温度 900°C の際の 95% を凌駕するに至る。これらの現象は、天然マグネタイトの H₂ 還元の際にみられる現象ときわめて類似して

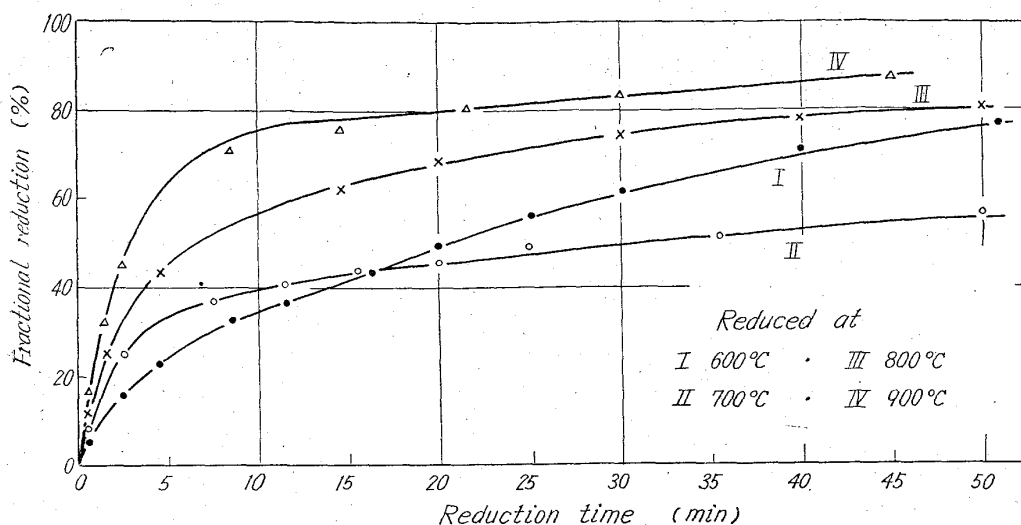


Fig. 3. Temperature dependence of reduction of Wüstite prepared at 900°C.

いる。また、ヘマタイトが 100%還元されるまでの時間は還元温度 700°C のときに最も長いという現象とも関連していると考えられる。

(v) 700°C および 900°C で製造したヴスタイトを 700°C で還元した試料の顕微鏡組織を観察すると、前者における生成金属鉄中には小さな気孔とみなされる穴が多数認められるのに反し、後者ではこれが認められない。

(vi) 先にも触れたように、本実験の還元条件では、還元ガス流量の還元速度におよぼす影響が無視できないが、ヴスタイトの還元ではガス流量および試料重量を一定にしてあるので、相対的な還元速度の比較にはこの影響を無視できる。そこで、Fig. 2 および Fig. 3 の各還元曲線より還元率 R と還元時間 t について $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$ と t との関係をプロットしてみると、700°C で製造したヴスタイトの還元に対しては直線関係が得られる。したがって、この場合には、ヴスタイトと還元ガスとの化学反応速度が総体の還元速度の律速段階として大きく寄与しているとみなされる。これに反して、900°C で製造したヴスタイトの還元に対しては、還元初期の数 min を除いてこのような直線関係は全く成立しない。このことは、緒言で触れた速度式が後者で全く適用できなかったことと関連して、固相内拡散過程がこの場合の律速段階として大きく寄与していることを示すものである。

以上の結果は、生成した金属鉄が未還元酸化物の表面を覆って酸化物と還元ガスとの直接的な接触を妨げる機会もしくは度合の相違に帰するとして説明できよう。著者らは、生成金属鉄の状態にこのような相違をもたらす原因が、これら 2 種のヴスタイトの表面構造や結晶体内の空格子点などの格子欠陥濃度の相違に基づくものではないかと推定し、この点を確認するために、おのおののヴスタイトについて以下の測定を行なった。

- 1) BET 法による比表面積の測定。
- 2) X 線回折による格子不整、結晶粒子の大きさの測定
- 3) ピクノメータによる密度の測定 (真空加熱により

十分脱気後、水を充填して測定した)。

結果を Table 2 に総括する。

Table 中、結晶粒度の値は、X 線の回折線の巾の回折角度依存性が実験誤差の範囲以上には認められなかつたので、回折結晶子中の空格子点などの格子欠陥の存在量は少なく、回折線の巾の拡大は結晶子の微細度のみに基づくものとみなして計算したものである。ヴスタイト粒子の表面エネルギーを 1,000 erg/cm² と見積つて計算すると、ヴスタイト結晶粒子の径が 500 Å の場合、400 cal/mol となり格子エネルギー 940 kcal/mol に比して無視し得る。

また、前に示したヴスタイト試料の化学分析値、X 線の回折線の巾の回折角度依存性ならびに密度の測定値からは、両ヴスタイトの結晶粒内における空格子点などの格子欠陥の濃度が著しく相違すると判断できるほどの情報は得られない。

一方、比表面積の測定値は、700°C で製造したヴスタイトの方が約 3 倍大きい。両者の還元曲線から、還元開始後 3 min までの期間について $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}/t$ の値をとって比較してみると、ほぼ比表面積の大きさの比に等しい (Table 3 参照)。したがって、700°C で製造したヴスタイトの還元では、初めに存在した酸化鉄の表面は消失しても常に新しい表面が直接還元ガスとの反応に関与し得ると考えられるのに反し、900°C で製造したヴスタイトの還元では、初めに存在していた酸化物表

Table 2. Results of examinations.

Preparation temperature	Specific surface area	Diameter of crystal grain	Density
700°C	2.64 m ² /g	500~800 Å	5.73 g/c.c.
900	0.82	>2000	5.75
700	2.60 (preheated at 900°C 1hr)		

Table 3. Comparison between $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}/t$ ratio.

Preparation temperature	Reducing temperature			
	600°C	700°C	800°C	900°C
700°C	0.054	0.109	0.124	0.177
900°C	0.018	0.035	0.043	0.060

面が消失してしまうと直接還元ガスとの反応に関与し得る表面はきわめて少なくなると想像される。しかるに、700°C で製造し、後に 900°C で 1 hr 加熱処理されたヴスタイトはその比表面積をほとんど変えていないにも拘らず、Fig. 2 の IIb に示すように還元速度の著しい低下を示す。

以上、2種のヴスタイトの物理的な性質についていろいろ検討したが、著者らの行なった実験の範囲ではそれら諸特性の間に著しい相違点を見出せなかつた。したがって、2種のヴスタイトの物理的もしくは結晶学的性質の相違が還元過程に著しい影響を与えるのであれば、そのような相違は、試料全体として平均化された測定値を比較する限り検知されない程度の量的にきわめて僅かで、一方温度に対して非常に敏感な、表面の活性部分のごとき因子に基づくものとみなされよう。そして、そのような、活性部分が金属生成の際の結晶核の生成などに重要な寄与をなし、生成金属鉄相の状態に大きな相違をもたらしうものと考えられる。

予備還元して得たヴスタイトの被還元性に関連するこのような現象は、たとえば、鉄鉱石の予備処理などの面で考慮すべき因子であると考えられる。

5. 結 言

(1) ヘマタイトペレットを 700°C で予備還元して得たヴスタイトに対して還元速度式を適用し、良い一致を見た。

(2) ヘマタイトから予備還元して得たマグネタイトおよびヴスタイトは、予備還元温度により、著しくその被還元性を異にする。

(3) 低温で予備還元されたものほど被還元性は良い。しかし、その場合でも、900°C に加熱されることにより著しく被還元性を低下させる。

(4) 700°C および 900°C で得たヴスタイトについて、このように被還元性の相違する原因につき考察を行なった。

文 献

- 1) 徳田, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1626~1629
- 2) L. v. BOGDANDY H-G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958) p. 603~609
- 3) H. K. KOHL & H-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) p. 411~418
- 4) 久保輝一郎他: 粉体一理論と応用 (1962) 丸善

(29) 含チタン鉄鉱の溶鉱炉製錬のための鉱滓組成について

千葉工業大学 工博○大 野 篤 美
トロント大学 H. U. Ross

Optimum Slag Composition for the Blast Furnace Smelting of Titaniferous Ores.

Dr. Atsumi OHNO and H. U. Ross

1. 緒 言

Ti を含む鉄鉱石の溶鉱炉製錬においては、鉱滓の粘

性の増大のために炉の操業が困難になることがよく知られている。しかし一方、またしばしばその製錬に成功している例もあることからして、もし適当な鉱滓組成が選ばれるならばこの種の鉄鉱の製錬も可能と考えられる。

鉱滓の粘性に対する TiO_2 の影響についての従来の研究の多くは複雑な組成を有する溶鉱炉タイプの鉱滓に対して TiO_2 を加えることによって行なわれ^{1)~6)}、最適鉱滓組成を決定するための系統的研究はあまり見当たらない。

著者らは先に最適鉱滓組成を見出すための基礎的資料を得る目的で、 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 よりなる鉱滓の融点を測定したが、今回はこれらの系における 1450°C 以下で溶解する低融点組成領域の鉱滓についての粘性を Mo 坩堝および Mo プランジャーを用い Ar 雰囲気中で測定し、さらに、Ti 鉱滓の還元雰囲気中での粘性変化をしらべ、最後に仮定を設けて溶鉱炉製錬における Ti 鉱滓の最適組成範囲を決定した。

2. 粘性測定法

鉱滓の粘性は KOZAKEVITCH⁷⁾ によつて用いられたものと同様の装置で、熔融せる鉱滓中で細いピアノ線に吊した Mo プランジャーを回転せしめる方法を用いた。使用した坩堝は中性雰囲気中での測定に対しては Mo 坩堝を、そして還元雰囲気をあたえるためには黒鉛坩堝を用いた。

鉱滓試料は成分酸化物を 900°C で十分加熱脱水してから配合し、加圧しブリケットにして坩堝に入れた。鉱滓は 1550°C に加熱溶解後、Mo プランジャーであらかじめ十分攪拌して後粘性を測定した。

3. 鉱滓の粘性におよぼす TiO_2 および塩基度の影響

試料はまず 1550°C で溶解し粘性を測定した後、25°C ずつ温度を凝固するまで低下せしめて各温度で粘性を測定した。1500°C における測定結果の一部は Fig. 1 に示すごとくで、 TiO_2 の量の増すに従つて鉱滓の粘性は低下する。そしてここに示した低融点領域の鉱滓においては、塩基度の大きな方が粘性は小であつた。なお同様の傾向は 10% Al_2O_3 および 20% Al_2O_3 level でも得られたが、これらの場合ともに Al_2O_3 が鉱滓の粘性を増大せしめることが知られた。

4. 黒鉛坩堝中における Ti 鉱滓の粘性変化

還元雰囲気での Ti 鉱滓の粘性変化をみるために試

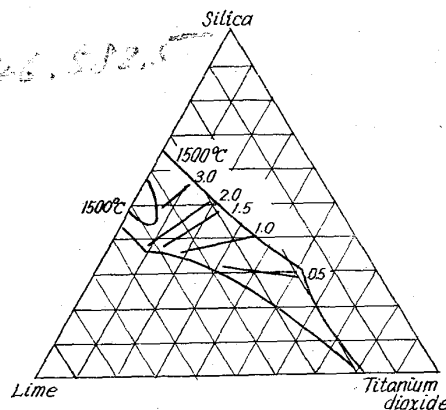


Fig. 1. Original viscosity of the slag lime-silica-titania at 1500°C, poises.