

Fig. 3 中に示した曲線は (8) 式あるいは (11) 式を適用して求めた、還元ガス濃度と還元率の関係である。

両者は非常によく一致している。

還元温度 800°C で CO 濃度が 40% の点がいくぶん異なっているが、これはむしろ実測値の方が修正されるべきだと考えられる。

4. 還元温度と還元率

還元温度と還元率の関係については (8) 式がこれらの実験結果と一致するか否かをつぎに検討する。

還元時間および還元温度が一定の場合 (8) 式はつぎのようになる。

$$K'''''' \frac{(\text{CO})}{30} t = D(1 - \sqrt[3]{1-y}) \dots\dots\dots (12)$$

式中 K'''''' と温度との関係はつぎのようになり、実験結果と (8) 式はよく一致した。

Reduction temp.		800°C	900°C	1000°C
CO concentration	20%	1.72	2.36	3.27
	30%	1.92	2.47	3.19
	40%	1.88	2.47	3.02

III. 結 言

いろいろの還元方程式を検討した結果、還元率 90% 以下では、つぎの一般還元方程式がよく実験結果と一致することを認めた。

$$K(\text{CO})T e^{\frac{-\Delta H}{RT}} t = D(1 - \sqrt[3]{1-y}) \dots\dots\dots (13)$$

また焼結鉄のように非常に Porous な鉄石については上式は次式のように修正される。

$$K(\text{CO})T e^{\frac{-\Delta H}{RT}} t = \sqrt{D} (1 - \sqrt[3]{1-y})$$

もし ΔH の活性化のエンタルピーの値が既知であれば、ただ一回の還元実験を行なうことにより、上式を使用して、あらゆる還元条件の下における還元率を求めることができる。

また ΔH の値が未知の場合には還元温度を変えた数回の実験により ΔH を求めれば、あらゆる還元条件下の還元率を推定することができる。

(28) 鉄鉱石の還元機構について

(鉄鉱石還元の基礎的研究—Ⅶ)

九州大学工学部 工博 八木 貞之助

愛媛大学工学部 ○近 藤 明

The Mechanism of Reduction of Iron Ore.

(Fundamental studies on iron ore reduction—Ⅶ)

Dr. Teinosuke YAGI and Akira KONDŌ.

I. 緒 言

鉄の酸化機構については数多く研究され、その機構もよくわかっていて一般には WAGNER 説で説明されている。

しかしその反対である鉄鉱石還元についてもいろいろと研究されているが、とくにその還元機構については研究結果もまちまちで鉄の酸化の場合ほど明確ではなく、また実際に鉄の酸化機構の逆説のみをもつて還元機構を類推することはできないのではないと思われる。

最近直接製鉄法が注目をあびているが、これが発展のためにも基礎的研究が必要である。

この意味から筆者らは前報までイタピラの赤鉄鉱を粒鉄と粉鉄にわけて還元実験を行なつた結果に基づいて鉄鉱石の還元機構を顕微鏡組織を中心にして考察したものである。

II. 従来の研究結果

前述のように鉄鉱石の還元については数多く研究されてそれらの研究結果はかなり異なっているが、とにかく多くの注目すべき重要なことがら発表されている。

ここでそれらの研究結果について大略のべることにする。

従来の研究結果では金属の酸化機構については拡散物質は作用気体の分子または原子であると考えられていたが、WAGNER は Ag と S との間の反応の際に Ag が Ag_2S を通過することを証明しイオン移動説を提唱した。すなわち陽イオンと電子は外部へ、また陰イオンは内部へ移動するというのである。

鉄酸化物の還元もしばしばガスの拡散、とくに還元鉄をとおしての拡散として処理されているようである。

H_2 による鉄鉱石の還元は活発な吸着機構を経て進行するからガス—酸化物反応、続いて固体状態の拡散も起るが、また相境界反応も起るといわれている。

赤鉄鉱の還元では 570°C 以下では Fe_3O_4 からただちに金属へ、それ以上の温度では Fe_3O_4 から wüstite を経て金属鉄へと還元され、それらは試料の中心に向つて

滲透するから、中心より Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , wüstite および金属鉄の順に異相が同心層として現われる。

鉄鉱石の還元速度に影響をおよぼす因子としては温度ならびにガスの流速、組成、圧力および鉱石の粒度、多孔性、不純物などであるが、そのほかに鉱石粒子と還元ガスの接触状態なども考えられる。

H_2 中での赤鉄鉱の還元速度は温度の上昇とともに増すという説もあるが、多くの研究者は $570^\circ C$ 付近に還元速度のもつとも大きい帯域があると報告している。その結果 $680^\circ C$ 近くに還元速度のもつとも小さい帯域が起るが、この還元速度の“遅れ”の原因は

1. 鉱石の微小または超微小的な孔の変化のため
2. $600^\circ C$ 以上で起る還元鉄の結晶成長と焼結のため
3. 緻密な wüstite 相の生成によるため

であるといろいろの説がある。

III. 実験結果の考察

前報までの報告のうち H_2 流量 400 cc/mn の各温度についての実験結果を纏めて Fig. 1 に示す。

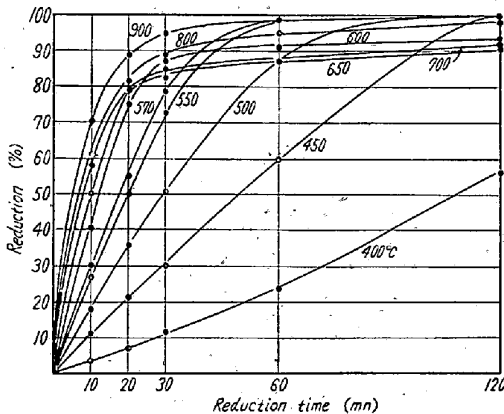


Fig. 1. Effect of temperature on reduction of iron ore.

この図からただちにわかることは $400^\circ C$ のものは還元率は低いが時間が長くなるにつれて曲線の上昇が急になる傾向がある。この曲線の形から低温での鉄鉱石の還元反応には自触過程があるといわれている。

$450\sim 570^\circ C$ のものは温度の上昇につれて 100% 還元に至る時間はだいに短くなっている。

$600\sim 900^\circ C$ までのものはいずれも $20\sim 30\text{mn}$ まで急速に還元は進行して、各曲線とも 60mn までにその温度における還元をほとんど終了して、それ以後は時間が長くなってもわずかに還元率が上昇するのみである。しかも $600\sim 900^\circ C$ までの

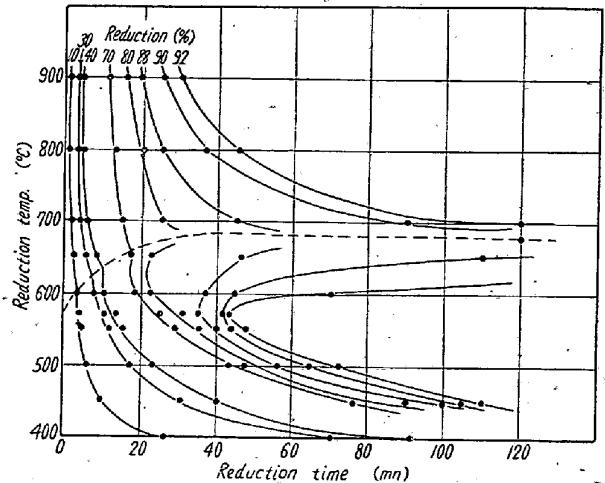


Fig. 2. Effect of temperature on reduction of iron ore.

ものは図から明らかなように還元率約 80% までは温度とともに進行するが、それ以上の還元率では $600, 650, 700^\circ C$ の3曲線は交錯して $650, 700, 600^\circ C$ の順によくなる。

ここで還元機構をわかりやすく説明するために縦軸に温度、横軸に時間をとり、等還元率曲線を描くと Fig. 2 のようになる。この図では $680^\circ C$ 位に還元のもつとも遅れる帯域があることはよくわかるが、いままでの研究結果ではこの“遅れ”の原因について前述のような3つのことがらが考えられている。筆者らはこれを確かめるため還元試料の顕微鏡組織を詳細に観察して検討した。

低温還元では自触反応や結晶粒間の割れが多いので還元速度を大いに助長し金属鉄の生成量も多くなるが、一方還元鉄の結晶成長が $500^\circ C$ 位から起るようである。

Photo. 1 は $450^\circ C$, 60mn 還元で生成した金属鉄で結晶粒間の割れは非常に多く結晶成長は起っていないようである。Photo. 2 は $550^\circ C$, 60mn 還元で生成した金属鉄で結晶成長を起しているが、それでもなお割れは相当に残っている。

$600^\circ C$ になると緻密な wüstite 相を生成するが、金属鉄は焼結をする傾向が現われるようである。しかし、

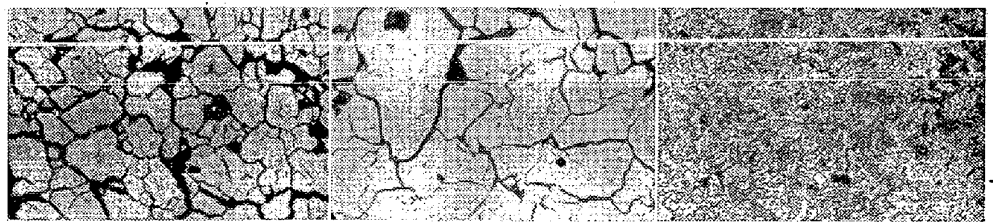


Photo. 1 Reduced at $450^\circ C$ for 60mn .

Photo. 2 Reduced at $550^\circ C$ for 60mn .

Photo. 3. Reduced at $650^\circ C$ for 90mn .

600°C還元のものには低温部での割れの影響を受けて、いずれの組織もかなりな割れを見いださせる。このために緻密なwüstite相の出現にもかかわらず還元はかなり進行する。また650, 700°Cのものは割れはもつとも少ないが、還元の初期段階においては温度とともに進行し、還元率約80%以上になると割れの少ないのに加えて金属鉄の結晶成長や焼結が起り、金属鉄—wüstite相の反応帯で発生した水分は外部への脱離が困難となり、圧力は蓄積されるようになり、このため還元速度に遅れを生ずるものと思われる。Photo. 3に650°C, 90mn還元組織を示すが、金属鉄とwüstiteが非常に細く入り交り割れが少ない。

しかし800°Cになると高温のため還元の進行は強力になり、金属鉄—wüstite相の反応帯に蓄積された水分の圧力は増大し、ついには金属鉄に割れを発生し外部へ脱離する。このために800°C以上では還元はふたたび回復し、900°Cになればこの現象はさらにさかんになり800°Cよりも還元は進行するものと思われる。

IV. 結 言

鉄鉱石還元の基礎的研究と題して一連の実験を行なってきたが、前報までの実験結果に基づいて顕微鏡組織を中心にして詳細に観察し、鉄鉱石の還元機構を考察した。

低温部での還元は自触過程がわずかに認められ、結晶粒間の割れが多くこれにより還元は促進されるが、500°C位から結晶成長が起るようである。680°C近くに還元のもつとも遅れる帯域があるが、これは緻密なwüstite相の発生と金属鉄の結晶成長と焼結およびそれらに伴う割れの減少が重さなつて、ガスの拡散を妨げるために起るものと考えられる。

800°C以上での還元の回復は生成水分が金属鉄を脱離するために割れを生じるためであると思われる。

(29) 溶鉄によるSiO₂の還元速度

北海道大学工学部 工博 吉井周雄
北海道学芸大学 理博○勝藤昌伸

Rate of SiO₂ Reduction by Molten Iron.

Dr. Chikao YOSHII
and Dr. YOSHINOBU KATSUFUJI.

I 緒 言

溶鉄と珪酸の反応は鉄精錬における基礎反応の一つであるが、珪酸を含むスラッグと溶鉄との反応機構についての研究は従来あまり見うけられず、明らかでない点が多いように考えられる。最近CHIPMANらは炭素飽和の

溶鉄による高炉スラッグからの珪酸の還元速度を測定して、100kcal以上の高い活性化エネルギーを得ており、珪酸塩の構造と還元速度との関係に言及している。珪酸塩の還元反応はその構造との関係ばかりでなく、溶鉄の脱炭反応とか、非金属介在物の生成などの見地からも、さらに検討する必要があるものと考えられる。著者らは鉄炭素合金による珪酸の還元速度を測定し、反応の機構を検討した。

II. 実験方法

実験はつぎの方法で行なつた。石英反応管中にアルミナ坩堝で保護した外径18mm、内径16mm、高さ80mmの不透明石英坩堝を挿入し、その中に試料鉄35gを秤取した。装置を気密にした後Cu網、CaCl₂、H₂SO₄、P₂O₅で清浄乾燥した水素を反応管中に流して昇温し、溶融点よりやや低い温度に保つて試料表面の酸化物を除く。つぎに反応管内を真空となし、急速に加熱溶解して、所定の温度とし、溶鉄と坩堝の珪酸を反応せしめる。反応温度は1330°Cないし1550°C間で行なつた。珪酸の還元によつて生成するガス(主として一酸化炭素)は反応中、たえず真空ポンプにより系外に排除して、逆反応の起るのを防いだ。反応温度は反応管上部よりプリズムを通して、光高温計により測定した。反応時間は30分ないし50分とし、実験終了後は真空の下でできるだけ速かに冷却した。

反応前後の試料のCおよびSi濃度を定量して、珪酸の還元速度および脱炭速度を求めた。試料の分析には、Cは高周波燃焼装置を用いる重量法で、またSiは珪モリブデン酸を第一鉄および蔞酸で還元して生ずるモリブデン青を分光光度計で比色定量する方法を用いた。

試料はつぎの方法で調整した。電解鉄を予め高純度の黒鉛坩堝中で加熱溶解し、炭素を飽和したものを母合金とし、これに電解鉄を所要量配合して、アルミナ坩堝を用い、水素気流中で加熱溶解し、つぎに真空にして脱ガスし、冷却したものを試料として用いた。得られた試料の炭素濃度は0~4%、珪素の濃度は約0.05%である。

III. 結 果

反応温度1350°CにおけるC濃度とSiO₂の還元速度(図にはSiO₂の還元によつて溶鉄中に溶解するSi濃度の増加量ΔSi, %/mnで示してある)との関係をFig. 1に示す。SiO₂の単位時間における還元速度、すなわち溶鉄のSi濃度の増加量はC濃度とともに増大し、かつ比例関係にある。

炭素濃度を約4%に一定とし、反応温度1350°Cないし1550°C間におけるSiO₂の還元速度(ΔSi)を求