

燻石粒径が 0.5~0.25 mm で最低安息角を示し、さらに粒径が細くなると、再び安息角が上昇することよく符号する。この結果からみて、燻石の粒径が 1 mm 以下であれば、ほぼ分離偏析は防止できることがわかる。0.5 mm 以下であることは望ましいが、還元材が微粒となるとダスト損失を増すので不利である。粒径 1 mm の燻石の安息角は約 37.5 度で、乾砂鉄の安息角は約 33.5 度であることから、一般に原料構成粒子の安息角差が 5 度以内であればよいこととなる。実際の炉内では還元が進むと炭は消耗して粒径は小さい方に移行すると考えられる。また一部のやや粗い炭を意識的に原料層周囲に偏析させ、層表面の雰囲気還元性に保ち、同時にダストの発生を抑える方法も考えられるので、還元材粒径を 3 mm 以下に押し、中心粒径を 1 mm 前後に管理することが望ましい。実際操作で還元材粒径が 1 mm に近づくほど炉況が安定する傾向が認められている。還元材粒度の管理効果については、実際の炉内調査が不十分であるので、現在では裏付けとなる完全な資料を提示できる段階に到っていない。今後機会をみて、詳細な調査を行なう予定である。

以上主として還元キルンのダムリング防止に関し、開発された方法を報告した。本法はすでに生産操作に適用され、よい成績を得ている。本報ではキルンの障害を防止する改善法を報告したが、後報でさらに熱経済面での改良法について提案を行ないたい。

V. 結 言

還元処理ロータリーキルンに起るダムリングの粘着を防止する手段として、投炭法、原料粒度管理法を開発し、実際操作に施行して良好な結果を得た。

(1) 投炭量は砂鉄原料に対して 1~2% の量で十分ダムリング防止の効果があり、同時に成品半還元海綿鉄の還元率を 10% 上昇することができた。

(2) 砂鉄と還元炭材の炉内偏析の害を防止するために、還元炭材の粒径を 3 mm 以下に管理するのがよい。

文 献

- 1) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 423
- 2) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1241
- 3) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 297
- 4) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1340
- 5) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1342
- 5) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 319

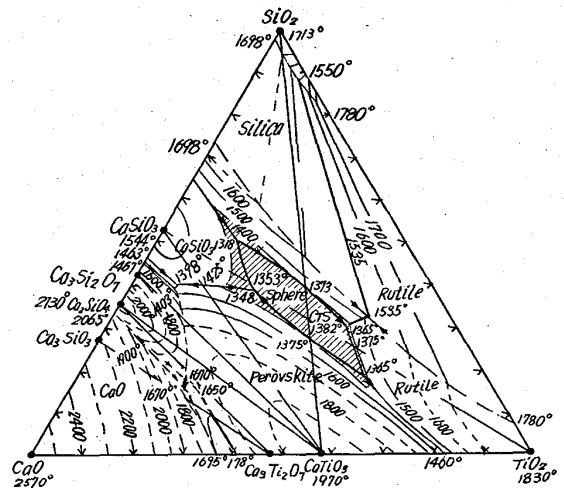


Fig. 1. Phase diagram for lime-titania-silica system (after Devries, Roy and Osborn).

ならしめることはよく知られている。この原因を明らかにし、かつチタニウム含有鉄鉱石の溶鉄炉製錬を可能にするような条件を見出すための、系統的研究の第一段階として、さきに著者<sup>1)</sup>の一人によつて、チタニウム含有鉄鉱石製錬における最適スラグ領域として推唱された、Fig. 1 に示す TiO<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系状態図における 1400 °C 以下の低触点領域が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加によつて、いかに変化するかを知るために、この系に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したスラグの初晶点を測定し、10% および 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> level の状態図の構成がなされた。

そのためには、従来のスラグ初晶点測定によく用いられたところの焼入法によらず、WELCH<sup>2)</sup> によつて始められた熱電対の熱接点上に微量のスラグをのせ初晶の発生を顕微鏡下に観察しつつ、初晶々出点の温度を測定する方法をさらに改良し、スラグの初晶点測定のための新しい方法を考案した。

II. 実験方法

(1) 試料作製

スラグ構成酸化物 50g をよく混合した後、ブリケットに成形しモリブデン坩堝中に入れ、アルゴン気流中でモリブデン抵抗炉を用いて溶解した。その後径 1.2mm のモリブデン線をスラグ中に挿入し、十分スラグを攪拌し、この線を取り出し、その先端に付着したスラグを初晶点測定用の試料として用いた。

(2) 初晶点測定装置

径 0.2mm の 5% Rh-Pt/20% Rh-Pt よりなる熱電対の先端を Fig. 2(a)のごとく成形し、これを Fig. 3 に示すごとく真鍮の支持脚にとりつけた径 0.5mm の同種の線に溶接によつて接続し、その熱接点上にスラグをおいた後、全体をガラス窓を有するケースにおさめて顕微鏡の対物レンズの下に熱接点がくるように設定した。さらに真鍮支持脚をどうして熱電対は、片方を電源よりの加熱回路および電位差計よりの温度測定回路に接続し、他方の端を高速回転スイッチによつて、加熱回路および温度測定回路に交互に接続しうるようにした。

熱接点付近のスラグを顕微鏡によつて観察するには、十分な光線の透過が必要で、そのためにはリボン状のタ

541.123.6:546.41-31:546.824-31  
546.284-31:546.623-31:669.046:582.5

(35) CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図の研究

千葉工業大学 ○大野 篤美  
University of Toronto H. U. Ross

Study on the Phase Diagrams of the Lime-Titania-Silica-Alumina System.

Dr. Atsumi OHNO and H. U. Ross.

I. 緒 言

チタニウムを含有する鉄鉱石を溶鉄炉によつて製錬するとき、炉床における粘性スラグの生成が、操業を困難

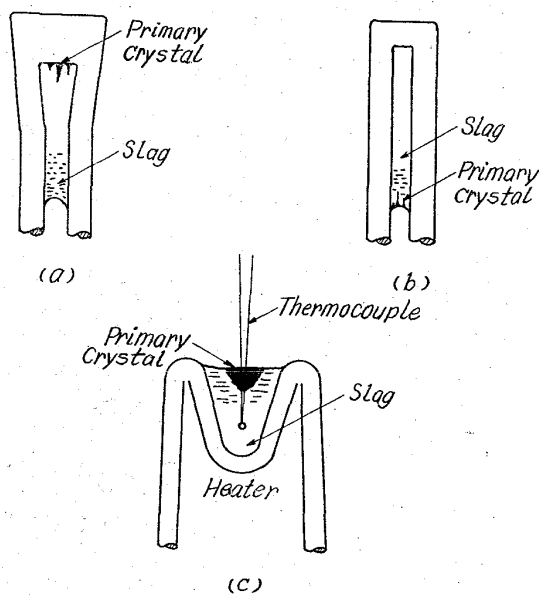


Fig. 2. Thermocouple shapes used by various workers.

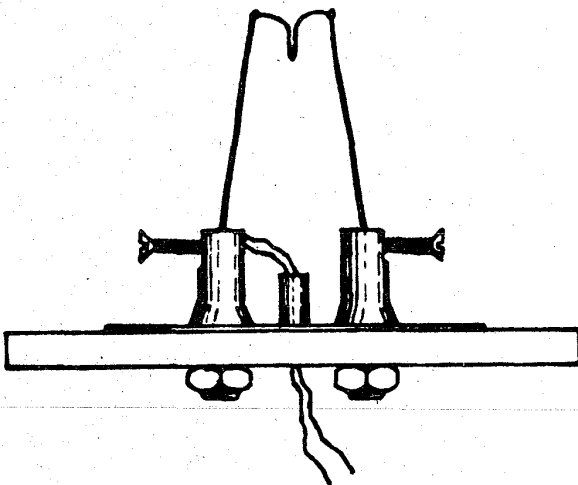


Fig. 3. Thermocouple assembly.

ングステンフィラントを有する電球を使用し、レンズを用いて白熱したタングステフィラメントの形状が、熱電対間にはさまれたスラグの溶融膜に一致して見えるように調節した。

### (3) 熱電対

熱電対の熱接点は Fig. 2(a) に示す形状に仕上げた。WELCH<sup>2)</sup>、および BALDWIN<sup>3)</sup> は Fig. 2(b) に示すごとく形状の熱接点を用い、CAVALIER<sup>4)</sup> はこの方法ではスラグの初晶々出点と熱接点の間に大なる温度差のあることを見出し、Fig. 2(c) のごとく熱電対と加熱体を分離する方法を提唱した。Fig. 2(c) の形状の熱接点を使用する場合においては、初晶は熱接点の反対側の温度の低い個所より晶出をはじめ。また Fig. 2(c) においても初晶は熱接点で現われず、かつこの方法では加熱線の径が大きくなるために、スラグの膜厚がまし、初晶の発生を観察しにくい欠点がある。ここにおいて初晶が熱接点から発生するように Fig. 2(a) に示すごとく改良した。すなわち熱接点の部分の熱電対の線径より太く

し、かつ熱電対間の間隔を熱接点から遠ざかるにしたがつて狭く 0.1mm までしぼり、熱接点が最低の温度になるようにした。

さらに冷接点の温度は、別にアルメルクロメル熱電対を真鍮支持脚の Pt-Rh 熱電対の挿入してある穴にさしこんで測定し、温度補正に用いた。

熱電対は Diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ —1391.5°C) および Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ —1544°C) を用いて補正した。

### (4) 初晶点の測定

熱電対の熱接点におけるスラグの結晶が完全に消失し終る温度をもつて初晶点とした。従来はスラグの初晶点の測定に焼入法が用いられてきたが、この方法は、過冷を起しやすいスラグに応用することは、甚だむずかしく、また初晶点の正確な測定は期待しにくい。

WELCH などは熱電対の熱接点にスラグをのせて溶融し徐々に冷却しつつ初晶の発生する温度を測定したが、この方法においても過冷を起しやすいスラグにあつては、その測定がはなはだ困難であるので、本研究においては上記のごとく結晶の溶解消失する温度を測定した。溶解されたスラグを一旦冷却し、必要とあれば同一スラグの微粉を結晶核として加えて加熱し、初晶点の約 10°C 下付近に保持して結晶せしめた後、徐々に温度を上げて結晶が熱接点において完全に溶解消失する温度を測定した。この操作を繰返し、遂には 0.5°C/min のゆるい速度で温度を上昇せしめて初晶点を測定した。この方法では初晶点を  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  の精度で測定することが可能であつた。

### (5) 初晶の識別

初晶の識別は初晶点の測定中に顕微鏡観察によつて行ない若干のものについては X 線分析法を用いて確認した。本研究においてあらわれた初晶は、Perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ )、Sphene (Titanite) ( $\text{CaTiSiO}_5$ )、Rutile ( $\text{TiO}_2$ )、Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )、Silica ( $\text{SiO}_2$ ) および Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) であつた。Rutile は四辺形の結晶型を有するが、初晶は針状に発生するので、他の結晶との識別は困難なく行えた。Sphene は美しい単斜晶系の結晶を形成し Perovskite は擬正方形の結晶として晶出し樹枝状に発達するので両者の識別は容易であつた。Anorthite は三斜晶形で細長い長方形に発達した。この結晶は Sphene よりは暗くみえるので両者の識別も可能であつた。

Silica は識別は容易でなかつた。これは常に、gel を形成し、そして tridymite あるいは cristobalite の結晶を作るとは非常にむずかしかつた。

X 線分析は  $\text{TiO}_2$  20% 以上のものについてのみ行なつた。それは試料の作製がむずかしいため Silica、Wollastonite および Anorthite らの相はずでに発表された論文<sup>5)6)7)</sup>を参考にして識別した。

## III. 結 果

140 個のスラグの試料の初晶点を測定しその測定値および初晶の識別の結果をもとにして  $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-10\% Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-20\% Al}_2\text{O}_3$  系の状態図を構成した。その結果は Fig. 4 および Fig. 5 に示すごとくで Fig. 1 における 1400°C 以下の初晶点

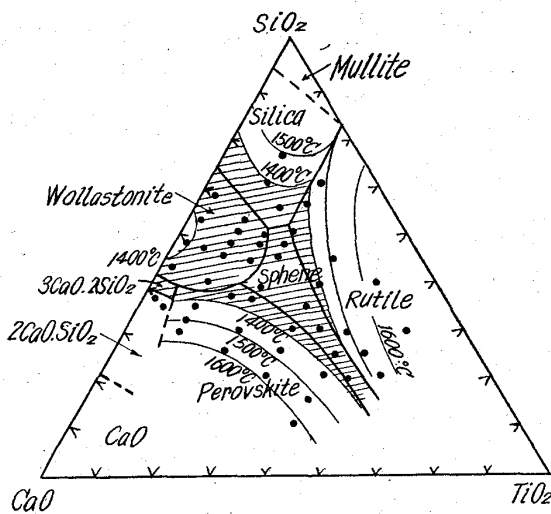


Fig. 4. Liquidus diagram of lime-titania-alumina-silica system with 10 per cent alumina.

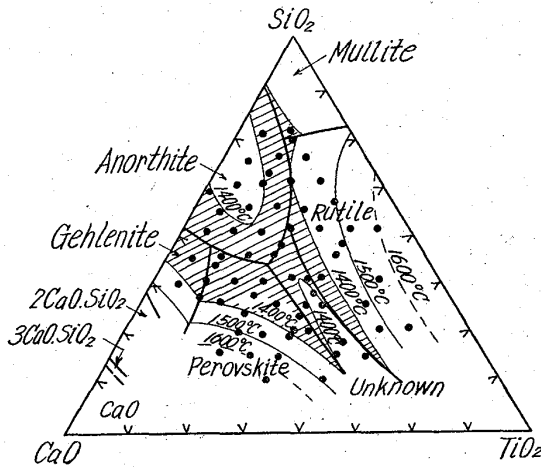


Fig. 5. Liquidus diagram of lime-titania-alumina-silica system with 20 per cent alumina.

を有する領域は、 $Al_2O_3$  の添加によつて、斜線で示すごとく  $TiO_2$  含有量の低い側に拡がることが知られた。10%  $Al_2O_3$  level において現われる低温領域付近の初晶の種類は  $CaO-TiO_2-SiO_2$  系のそれと同様であるが、20%  $Al_2O_3$  level においては、Anorthite が Wollastonite のかわりに現われ、Sphene のかわりに未知の相が現われた。この相は四角い板状で現われ結晶成長が非常にのろいので、他の相からの識別が容易で、また X線分析による識別もたやすく行えた。

IV. 結 言

スラグの初晶点測定のための新しい測定法を完成し、それを用いて、 $CaO-TiO_2-SiO_2-10\% Al_2O_3$  および  $CaO-TiO_2-SiO_2-20\% Al_2O_3$  系の状態図を構成した。

文 献

- 1) ROSS, H. U: J. Metals. 10 (1958), p. 408~411
- 2) WELCH, J. H: J. Scientific Instrument. 31 (1954), p. 458~462
- 3) BALDWIN, B. G: Journal Iron & Steel Inst. (U.K.), 186 (1957), p. 388~392
- 4) CAVALIER, C: Report, Institut de Recherches

de la Siderurgie, St. Germain-en-Laye, 15 April, (1959)

- 5) DE VRIES, R. C., ROY, R. and OSBORN, E. F: Journal American Ceramic society., 38 (1955), p. 158~171
- 6) 岩瀬: 砂鉄の研究 (1942), p. 317~326, 240, 287
- 7) AGAMAWI, Y. M., and WHITE, J: Trans. Brit. Ceram. Soc., 52 (1953), p. 271~310; Ibid. (1954), p. 53, p. 1~38
- 8) OSBORN, E. F., MYERS, E. A., WARSHAW, C. M., COMER, A. P., and GEE, K. H: Penn State University Prog. Report, (1955), No. 37

622,341.11-492;669,181,423  
:669,096.5;661,96

(36) 水素ガスによる砂鉄の流動還元

八幡製鉄, 東京研究所 No. 64198  
理博 近藤真一・理博 常富栄一  
○青山晋一郎・藪田忠嗣

Fluidized-bed Reduction of Iron Sand by Hydrogen Gas. pp1643~1646

Dr. Shin-ichi KONDO, Dr. Eiichi TUNETOMI, Shin-ichiro AOYAMA and Tadatsugu YABUTA.

I. 緒 言

砂鉄利用の一法として、流動層で予備還元を行ない、その後溶解によつて製鉄または製鋼を行なうか、あるいは、物理的・化学的にチタン分離を行ない、チタンおよび鉄を利用することが考えられるが、いずれの方法をとるにしても、大規模での生産を想定すると、流動層での還元過程では鉄石側の問題として次の三つの条件が充たされる必要がある。

- (1) 還元時にシンターしないこと。
- (2) 反応器単位容積当りの生産量を大きくするために、反応速度が十分に大きいこと。
- (3) 流動還元で得られる最終製品の還元率が高いこと。

なお、装置材料の強度あるいは耐熱性の点から考えて、以上の条件はなるべく  $800^{\circ}C$  以下の低温で達成されることが望ましい。

砂鉄は緻密なマグネタイト、イルメナイトおよびこの両者の固溶体が主成分を成しており、一般の鉄鉱石と比べて特異な性質を持ち還元性も悪い。しかし、砂鉄の粒度分布は大部分が 30~50 mesh の内にあり、これは流動層にとつて好適な粒度である。本報告は砂鉄のこの粒度特性を生かして、流動還元方式による砂鉄の処理を目的とした基礎実験を行なつたものである。

実験には鹿兒島産砂鉄を使用し、原鉄および、簡単な前処理を加えたものについて前記の三条件に注目しつつ還元を行なつた。

II. 実験装置ならびに実験方法

Fig. 1 に実験装置のフローシートを示す。反応管は内径  $3.4cm$  の石英管を用い、ガス分散板は石英砂を焼結して製作した。反応管の加熱は電気炉による外熱式で、還元ガスは市販ボンベ入りの電解水素を用いた。

実験は、反応管を所定温度に加熱して、連続的にオリ