

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

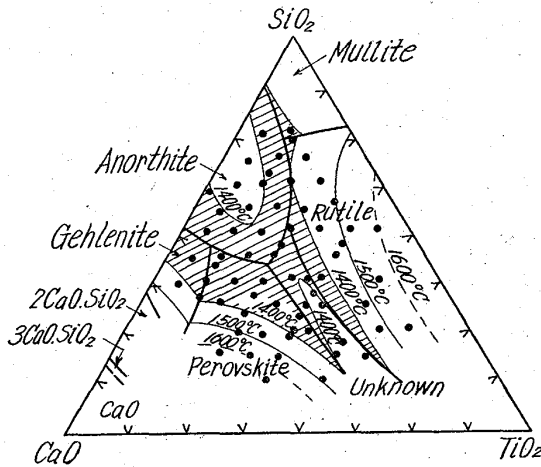


Fig. 5. Liquidus diagram of lime-titania-alumina-silica system with 20 per cent alumina.

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ゝ知られた。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

Table 1. Composition of the iron sand

T. Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	T. Ti	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C. W.
59.05%	26.02	33.03	5.60	2.50	0.91	3.16	0.5

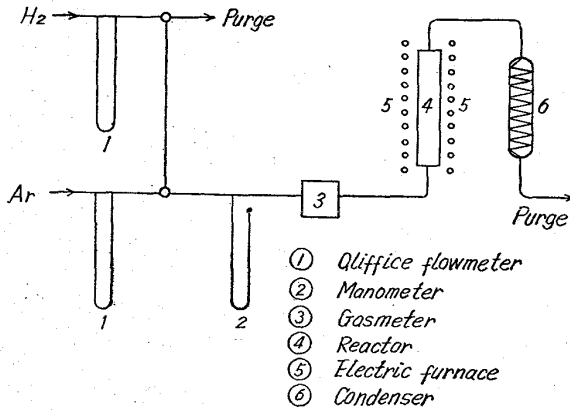


Fig. 1. Experimental apparatus.

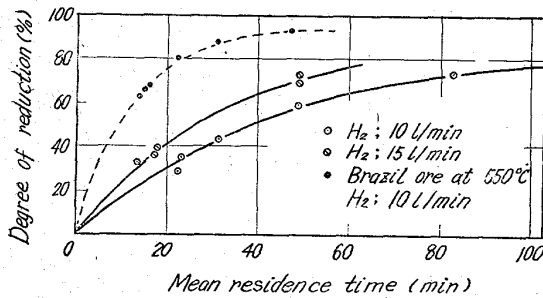


Fig. 2. Fluidized-bed reduction of raw iron sand.

フィードから給鉄しつつ水素にて流動還元を行なう。その間溢流管から排出される還元砂鉄の出鉄量、還元物の分析値、流動層圧損失などを測定し、流動層が定常状態に達したと判断できるまで実験を続け、定常状態での値を実験データとする。

なお、使用した鹿児島産砂鉄 (50~100#) の原鉄分析値は Table 1 のとおりである。

III. 実験結果

1 原鉄の還元

最初に原鉄の還元性を調べるために次の条件で実験を行なった。

還元温度.....800°C

H₂ ガス流速.....10 l/min (67 cm/sec) および 15 l/min (101 cm/sec)

溢流管高さ.....7 cm

原鉄の場合、800°C の水素還元でシンターは起らなかった。

平均滞留時間と還元率との関係を Fig. 2 に示す。

比較のために、同じ実験装置による 550°C でのブラジル鉄石還元曲線をも図示したが、これを見ると砂鉄原鉄の場合、800°C という高温の還元でも反応速度は相当おそく、原鉄の流動還元では、ガスの効率、装置の効率ともに低い値しか期待できない。そこで次に、簡単な前処理を加えたものについて還元実験を行なった。

2 酸化鉄の還元

一般にマグネタイト鉄石は、ヘマタイト鉄石に比べて還元速度が遅いため、砂鉄のマグネタイトを一部ヘマタイトに変えて反応速度を向上させようというのが予備酸化の狙いである。

予備酸化は、還元に使ったのと同じ連続流動層を用い、800°C で 10 l/min の空気にて原鉄を流動させて行なった。酸化時間は 10 min 程度の短時間で、酸化率は 20~30% であつた。酸化鉄を顕微鏡で観察すると粒子表面をヘマタイトの薄膜が覆っており、ときには粒子内部に向かつて樹枝状にヘマタイトが伸びているが、大部分はマグネタイトのままに残っている。

この酸化鉄を試料として流動還元を行なった結果は、高温ではシンターが起り、流動層内の defluidization のため実験が続行できなかつた。シンターのはじまる温度は 650°C 付近からで、800°C での流動還元ではデータが一つ得られただけで、あとはシンターのため実験を途中で中止した。シンターの起らない温度すなわち 650°C 以下の還元速度は、原鉄を 800°C で還元するときより更におそい。

予備酸化鉄の流動還元について、結果を要約すると、

(1) 原鉄にくらべて反応速度は向上する。

(2) 650°C 付近からシンターが始まり、高温での流動還元が困難である。

(3) 650°C 以下の反応速度はきわめておそく、原鉄を 800°C で還元するときよりも更におそい。

(4) 還元生成物は空気中で発熱する。

3 炭酸ソーダ添加焙焼鉄の還元

砂鉄にアルカリ塩を加えて焙焼すると還元性が向上することは前から知られていたが、ここでは Na₂CO₃ 添加焙焼鉄について流動還元の実験を行なった。焙焼方法は、磁製ボートに砂鉄原鉄と粉末炭酸ソーダ 5~10% 配合したものを入れ、これを電気炉に入れて空気雰囲気中で 1100°C、1 時間加熱する。焙焼生成物は、ソーダの溶融と原鉄の焼結のため堅い固形物であるが、これを粉砕して 60~80 mesh に篩分したものを還元用試料とした。

この試料を用いて流動還元を行なうと、550°C 以上の温度では defluidization が起り実験が続けられなくなる。この defluidization の原因は、還元によつて発生した水が焙焼鉄中の遊離 Na₂O と反応して NaOH を作り、この NaOH が溶融して鉄石および反応管壁を濡らすためと思われる。したがつてこの方法では、反応速度以前の問題として defluidization のため流動還元には適していない。

4 炭酸カルシウム添加焙焼鉄の還元

添加物としてソーダを用いると、還元時の defluidization のほかに還元生成物の溶解製錬の際に、炉材侵蝕の点で問題が残る。そこで次に、これらの欠点を防止し同時に還元性の向上を狙つて Ca₂CO₃ 添加焙焼を行なった。

焙焼方法は Na_2CO_3 添加の場合と同じで、 CaCO_3 配合量 0~15% の範囲で変化させた。1100°C での焙焼生成物は、ごく軽いシンターをしている程度で容易に粉碎される。焙焼時間を 1 時間以上になると、焙焼鉄の残存 Fe^{2+} は大体 5% 以下になり、焙焼による原鉄の酸化は非常によく行なわれている。

焙焼生成物の検鏡結果では、粒子内部はおそらくヘマタイトと思われる明色の組織で、その外側を灰色の被膜が包んでおり、被膜は CaCO_3 添加量の多いものほど厚い。これを還元すると、内部のヘマタイト様の部分はほぼポケミカルに反応が進むが、外側の被膜の部分はあまり変化がなく、還元末期になつて微細な金属鉄の析出が見られる。

還元実験は最初に固定層にて行ない反応速度の検討をした。実験装置は Fig. 1 に示したものと同様で、試料を 5 g 入れ上方から H_2 を 20l/min 流して還元を行なう。発生する水の量を逐次記録して反応速度を算出した。

還元を終了した試料の分析値から最終還元率を求めると、100% まで達しておらず、800°C では還元率に頭打ちのあることがわかった。

Fig. 3 に CaCO_3 添加量との関係を示すが、明らかに CaCO_3 添加量が増すと最終還元率の値が低くなり頭打ちが顕著になつている。この原因については検鏡結果および物質収支の計算より、焙焼により $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ すなわち dicalciumferrite が生成されるためであると推定される。

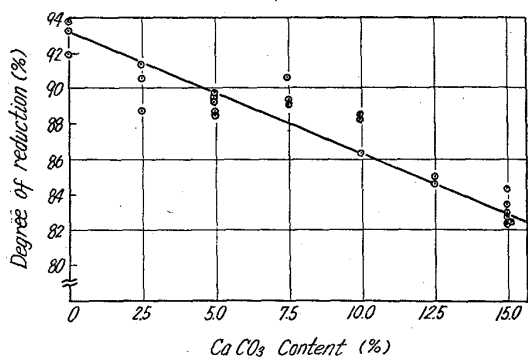


Fig. 3. Relation between the degree of reduction at final stage and CaCO_3 content.

Table 2. The time to arrive each degree of reduction.

CaCO ₃	Degree of reduction				
	40%	50%	60%	70%	80%
	min				
0.5%	0.33	0.45	0.60	0.74	1.26
2.5	0.33	0.45	0.60	0.76	1.44
5.0	0.42	0.59	0.80	1.04	1.47
7.5	0.28	0.38	0.49	0.64	1.19
10.0	0.40	0.54	0.73	0.95	1.47
12.5	0.25	0.33	0.42	0.73	1.20
15.0	0.48	0.68	0.94	1.30	2.29

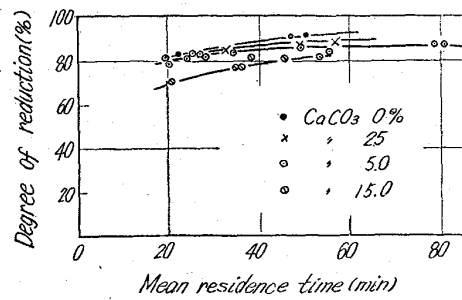


Fig. 4. Fluidized-bed reduction of iron sand roasted with CaCO_3 .

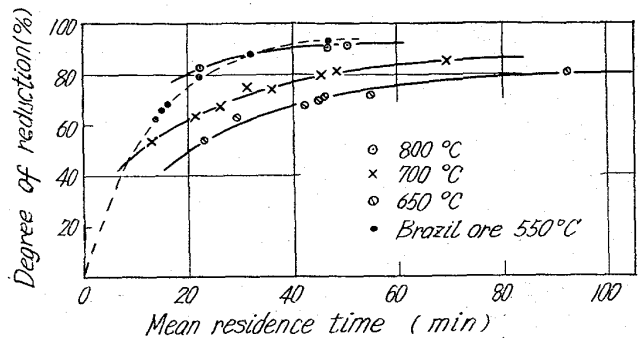


Fig. 5. Fluidized-bed reduction of roasted iron sand without any additives.

Table 2 には、同じく固定層で 800°C での水素還元結果から各還元率に達するまでの時間を示したが、 CaCO_3 12.5% 以下ならば添加量による反応速度の違いはほとんどなく 2min 以内で還元率 80% に達する。添加量を 15% にすると反応速度がおそくなるがこれは還元率の頭打ちが影響しているためで、還元率が飽和値に達するまでの相対的な反応速度は CaCO_3 添加量の多いもののほうが大きい傾向にある。

Fig. 4 に連続流動還元における平均滞留時間と還元率の関係を示す。固定層実験の結果、 CaCO_3 添加量の少ないもののほうが還元率の頭打ちが少なく反応速度の点でも CaCO_3 は有利に作用しないことがわかったが、流動還元の結果でも CaCO_3 添加量の少ないもののほうが高還元率に達する。

これまでの結果から、砂鉄の流動還元には CaCO_3 を加えない砂鉄単味焙焼鉄のほうが反応速度的には有利であることがわかったので、次に砂鉄単味焙焼鉄について温度を変えた流動還元結果を Fig. 5 に示す。

IV. 結 言

鹿兒島砂鉄の水素による流動還元の結果として
(1) 原鉄をそのまま還元する場合、800°C までは還元中のシンターは起らないが、反応速度は 800°C でもきわめておそい。

(2) 原鉄を酸化率 20~30% 程度に軽度の予備酸化をした場合、還元速度は向上するが流動還元中にシンターによる defluidization が起る。シンターしない温度域すなわち 650°C 以下の反応速度は原鉄 800°C のときより更におそい。

(3) 1100°C で Na_2CO_3 添加焙焼を行なうと、還元性は向上するが、流動還元ではソーダの溶融による defluidization が起る。

(4) 1100°C での CaCO₃ 添加焙焼鉄の還元では、添加された CaCO₃ は焙焼中に dicalciumferrite を作るため CaO₂ 添加量の多いものほど還元率の頭打ちがひどくなる。焙焼鉄の還元性は CaCO₃ 添加量にはあまり影響されないが添加の少ないもののほうがよい傾向にある。

546.72-3/1:547.94/

:546.11

(37) 水素ガスによる酸化鉄粉の還元

(低温ガス還元法による鉄粉の製造—Ⅳ)

大阪府立大学工学部 No. 64199
 工博 河合正雄・寺峰禎次・山本樺治
 日本冶金工業 相部 国雄

Reduction of Fine Iron Oxide by Hydrogen.

PP1646~1648

(On the manufacture of iron powder from iron oxide by gas reduction at low temperature—Ⅳ)

Dr. Masao KAWAI, Teiji TERAMINE,
 Naraharu YAMAMOTO and Kunio AIBE.

I. 緒 言

第3報¹⁾で酸化鉄粉の H₂ ガスによる還元は、還元温度 550°~560°C において、その還元速度の温度上昇にともなう増加率の停滞が存在することを報告した。本報においても、また、この点に関しさらに H₂-N₂ 混合ガスを用いて詳細な実験を行ない、停滞の存在を確かめ、さらに部分還元試料の X 線的研究による還元過程中の生成相の観察から、還元機構を検討したので報告する。

II. 実験装置および実験方法

還元装置は第3報で示したものとほぼ同様である。ただ、反応管内に N₂ ガスを導入するために N₂ ガス清浄装置を付加したのと、石英 cage の代わりに 200 mesh のステンレス鋼カゴを用いた点が異なっている。還元用試料は 100~150 mesh の純度 98.7%-Fe₂O₃ を用いた。実験操作はほぼ前報の場合と同様である。還元ガスは 200 cc/min の H₂ ガスおよび H₂/N₂ 比をいろいろ変えた 200 cc/min の H₂-N₂ 混合ガスを使用した。

つぎに、X 線回折用の部分還元試料の作成には、150~200 mesh の同種の Fe₂O₃ 粉末を 450°~600°C の温度範囲で H₂-N₂ 混合ガスで還元し、所定の還元率まで還元した後、真空ポンプで反応管内の H₂ ガスおよび H₂O ガスを除去する。それから反応管内に N₂ ガスを流して部分還元試料を十分に不活性とし、炉を引き下げて直ちに反応管を冷水および衝風にて急冷した。

III. 実験結果および考察

i) ガスによる還元

H₂ ガス流量 200 cc/min, 還元温度 400°~650°C の温度範囲で還元を行なつて求めた還元率—還元時間の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は前報で示した曲線とかなり異なり還元率約 80% まではほとんど直線関係にあるが、それ以上の高還元率では上に凸の曲線となつて徐々に 100% 還元に近づく。この差異は試料が異なっていること、および石英 Cage の代わりにステンレス鋼カ

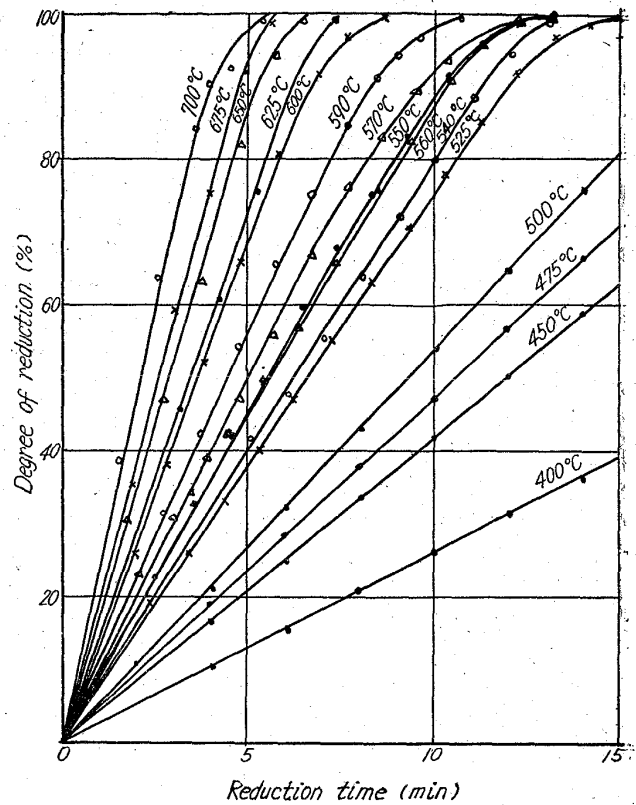


Fig. 1. Relation between the degree of reduction and the reduction time over a range of temperature of 400° to 700°C.

ゴを使用したために H₂ ガスあるいは H₂O はガスの流通のよくなつたことに起因するものと考えられ、これらの曲線は前報で示した $1 - (1 - R)^{1/3} = k \cdot t$ の関係を満足しなかつた。しかし、後述するごとく H₂ ガスの分圧を小さくするとその曲線は前報の曲線形に近づく。

Fig. 1 によると、Fe₂O₃ 粉末の純 H₂ ガスによる還元においては、一定の条件の下で還元率約 80% までのところは、還元速度が酸素量に無関係に一定であり、したがつて酸化鉄と H₂ ガスの界面化学反応が反応全体を律速するものと考えられる。80% 以上の高還元率では H₂ ガスの還元部を通過して粒子内部の未還元部分への浸透、および生成した H₂O ガスの外部への脱出の減少のために還元速度がおそくなる。すなわち、この場合の還元速度はガス拡散因子を考慮しなければならないものと考えられる。

つぎに、Fig. 1 の各曲線の直線部分の勾配より求めた還元速度定数と還元温度との関係を図示すると Fig. 2 が得られる。Fig. 2 には H₂:N₂=1:1 の混合ガスの流量 200 cc/min で還元して得られた結果も併記した。この図から、前報の結果と同様に還元温度 550°~560°C では還元速度の増加率の停滞がみられる。

ii) H₂-N₂ 混合ガスによる還元

いろいろの混合比の H₂-N₂ 混合ガスを用いて、いろいろの温度で還元を行なつたが Fig. 3 にはその一例として 550°C のものを示した。混合ガスの流量はすべて 200 cc/min であつた。Fig. 3 によると、H₂:N₂=1:3 の H₂ ガス分圧までは H₂ ガスのみの場合と同様