

Fig. 3. Effect of deposited carbon on CO-reduction of ore at 1000°C.

この値とよく一致している。このように本実験では低温部における反応時間を変えることによって析出炭素量の異なる試料を得たのであるが、その結果として 1000°C における還元の出発点において各試料の還元率も異なっているためこれらの結果を厳密に比較検討することは容易ではない。そこでその一例として曲線 I~V をそれぞれ右に時間軸に平行移動させて各曲線の出発点が曲線 0 に一致するように描いた図を Fig. 3 に示す。500°C では還元は $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ と進み、1000°C では $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ と進むため還元率は同じでも試料の状態はかなり異なっていると考えられるので、このような方法による比較が妥当であるかどうかはなお検討を要するが、とにかくこの図において各曲線と曲線 0 との還元率の差は大体において析出炭素の影響を表わしているものとみなすことができるであろう。さて、これによると曲線 I および II は曲線 0 と全く一致してしまい、鉄石の表面に薄く付着した程度 (約 1% 以下) の析出炭素はその後の高温還元にはほとんど影響を与えないことがわかる。一方曲線 III~V では明らかに析出炭素の影響が現われて高温における還元が速くなっている。これらの試料では前述のように炭素は鉄石の表面だけでなくその亀裂の内部にも析出しており、このような状態の炭素が効果があるものと思われる。

次に Fig. 2(b) の還元曲線より各還元率における還元速度 dR/dt と析出炭素量との関係を図示すると Fig. 4 のようになり、還元速度におよぼす析出炭素の影響は還元の初期において著しく、還元の進行にともなう小さくなることわかる。これは析出炭素が還元の比較的初期に消費されてだんだんその影響が小さくなるためではないかと思われる。

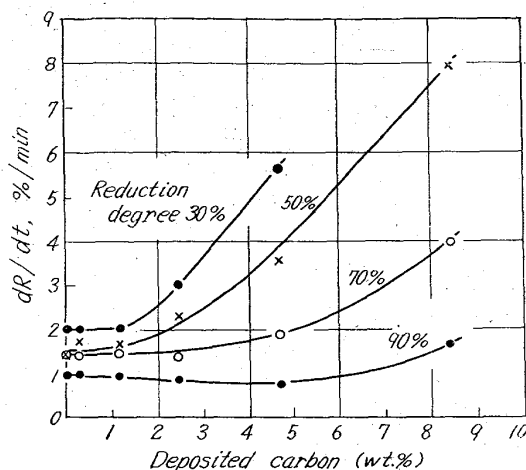


Fig. 4. Relation between dR/dt and amount of deposited carbon.

4. 結 言

粒状赤鉄鉱を 500°C にていろいろの時間 CO 気流中に保つて炭素析出反応を行なわせ、さらに N_2 気流中で加熱して 1000°C で CO にて還元することによって、1000°C における鉄鉱石の CO 還元におよぼす析出炭素の影響を調べた結果、

- (i) 析出炭素量が約 2% 以上であれば明らかに還元速度は速くなり、その影響は析出炭素量の増加にともなう大きくなる。
- (ii) 析出炭素の影響は還元の初期において著しく、還元の進行にともなう小さくなる。

(38) 400°C から 900°C の間における鉄鉱石の還元の際にあらわれる還元速度の異常現象について

東京大学生産技術研究所

工博 雀部 高雄・○福永 弘一
吉越 英之・江本 房利

On the Irregularity of the Reduction Rate during the Iron Ore Reduction at the Temperatures between 400°C~900°C.

Dr. Takao SASABE, Kōichi FUKUNAGA,
Hideyuki YOSHIKOSHI and Fusatoshi EMOTO

1. 結 言

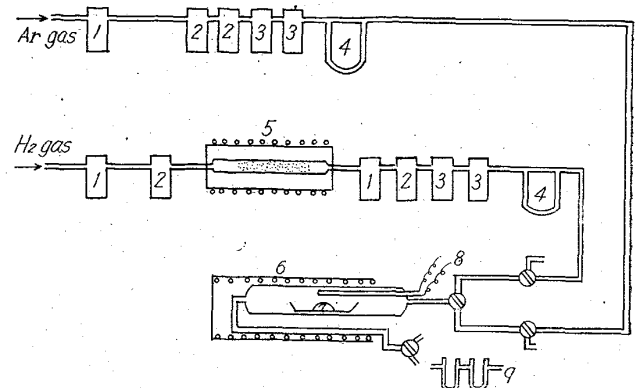
鉄鉱石のガス還元の研究は数多く、特に 400°C から 900°C の還元温度域の研究は多数あり、この温度域の還元に関する異常現象のあることが古くから知られている。1925 年の K. HOFMANN の¹⁾報告によれば、酸化鉄および鉄鉱石を H_2 ガスで還元する際に、750°C~800°C 付近で還元速度が著しく小さくなることを示している。1930 年の F. SAVERWALD の著書²⁾によれば、鉄粉がこの温度付近で特に固く緻密に焼結することを示し、酸化物微粒子の囲りに生ずる鉄膜が特に緻密になり、水素をしめだし、そのためにこの温度付近で反応速度が減少するのではないかと指摘している。SAVERWALD は

CO による還元の場合にも H_2 ガス還元と同様の傾向があらわれることを報じている。H. H. BRANT³⁾は各種鉄鉱石の流動層における還元速度の研究を行ない、鉄鉱石の還元がかなり進行すると、還元速度が不連続的に、急に低下する点の存在することを報告しているが、その異常現象が、なぜ生ずるかについては推論を行なっていない。またこの際の還元温度が $760^\circ C$ であるが、この温度が還元に関する異常現象の生ずる温度であることにもふれていない。J. O. EDSTRÖM⁴⁾によれば、 $700^\circ C$ 附近における異常現象の原因は、高温において形成される緻密な Wüstite の難還元性によるものとしている。J. HENDERSON⁵⁾によれば、水素還元にて $700^\circ C$ 付近における異常現象を研究し、その原因として、鉄石外周部の還元鉄が $700^\circ C$ 付近で焼結して緻密になり水蒸気の通気性を悪化するために、還元鉄内部の未還元物が難還元性を示すものとしている。しかし、さらに温度が高くなると水分の圧力が高くなり、金属鉄に割れを生じ還元速度が再び速くなると考えている。八木および近藤⁶⁾は、 $700^\circ C$ 附近の異常現象を研究し、還元率約 80% 以上になると金属鉄の結晶成長や焼結がおこり、反応帯で発生した水分は外部への脱離が困難になり、還元速度に遅れを生ずる。しかし $800^\circ C \sim 900^\circ C$ になると水分の圧力が高くなり金属鉄に割れを発生し還元は再び回復すると考えている。J. HENDERSON⁷⁾のその後の研究によれば、人工的に造った純度の高いヘマタイトを $1370^\circ C$ で焼結したものにおいてもこの異常現象があらわれないことを報告している。

上記の還元に関する異常現象について、温度と還元率と還元速度の関係を研究したものおよび各還元率における未還元成分を X線マイクロアナライザーで研究したものは見当らない。われわれの研究によれば、この異常現象は上記の温度域で微粉鉄石の還元率が 80% に達しない間はほとんど認められず、明瞭に認められるのは、還元率約 80% 以上においてである。還元率 80% 以上に達してから還元速度が急激に低下する。著者らはこの点に着目し還元率 80% 以上に到達した試料の未還元成分と、還元率が 80% に到達しない前に多く現われている未還元成分を、顕微鏡組織および X線マイクロアナライザー (ARL社製) により研究した。

2. 実験装置

本実験に使用した装置は、学振法による鉄鉱石標準還元試験法の装置に準じて作成したもので、反応管は内径 $35\text{ mm } \phi$ の石英管を使用した。還元には高純度乾燥水素を使用し、不活性ガスには高純度乾燥アルゴンガスを使用した。アルゴンは硫酸洗浄管、五酸化リン、塩化カルシウム清浄塔をとおり、流量計を経て反応管に導く。アルゴンガスの経路では、脱酸装置は空実験により必要としないことがわかったので省略した。水素は硫酸洗浄管、塩化カルシウム清浄塔、 $200^\circ C$ に熱したパラジウムアスベスト、硫酸洗浄管、塩化カルシウム、五酸化リン清浄塔を通し、流量計を経て反応管に導いた。アルゴンおよび水素ガスは、微量調整減圧弁により圧力を調整し、流量計によつて正確に流量を一定にした。ガス洗浄用トラップおよび反応管の経路は、ボールジョイントにて接続した。反応管と U 字管の間は、水分の凝縮を防ぐ



1 H_2SO_4 2 $CaCl_2$ 3 P_2O_5 4 Flowmeter
5 H_2 -Purifying furnace with Pd asbestos
6 Reduction furnace with kanthal heating element
7 Silica boot with specimen 8 Thermocouple
9 Absorption tube

Fig. 1. Diagram of H_2 reduction unit.

ためニクロム線で加熱した。

3. 実験条件

試料はインド鉄 (T. Fe 65.62%, FeO 0.43%, SiO_2 3.64%, Al_2O_3 1.56%, CaO 0.06%, MgO 0.07%, Mn 0.06%, S 0.01%) を 150 メッシュ以下に粉碎したものを使用した。試料の大きさの影響をさけるために細かい粉を用いた。水素ガスは毎分 300 cc とし、これに対し一回の試料は 0.2 g 前後とし、試料と還元ガスの流量の比を大きくして装置の特性が、結果に表われないようにした。試料の量が少ないため U 字管の空試験値は、30 min 当り 2 mg 以下となるように注意した。還元温度は $400^\circ C$, $500^\circ C$, $550^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$, $750^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$ の各温度において行なつた。水分秤量用のシリカゲルは 5~7 メッシュの粒状シリカゲルを使用した。

4. 実験方法

試料をのせた石英ポートを、反応管に挿入し、流量 150 cc/min のアルゴン雰囲気中にて、目的温度まで約 30 min で上昇させ、約 15 min 保持したのち、水素ガスに切換えて還元を行なつた。還元によつて出てきた水分は、あらかじめ水素で置換した U 字管内のシリカゲルに吸着させ、その増量により還元率を求めた。鉄石の含有水分および付着水は、昇温過程において、アルゴンガスに置換した U 字管内のシリカゲルに吸着させ測定した。アルゴンガスより水素ガスへの置換は同じく反応管末端につけた三股コックを切換えることにより行なつた。還元率の測定は、1 個の試料で連続的に行なわず各点において、別々の試料で行なう回分実験とした。還元温度の測定は、試料上の約 8 mm 以内のところを熱電対で測定した。

5. 実験結果および考察

インド鉄石を $400^\circ C$, $500^\circ C$, $550^\circ C$, $700^\circ C$, $750^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$ の各温度について、3 min, 5 min, 9 min, 12 min, 15 min の還元時間を取りその各点の還元率および還元速度をもとめて Fig. 2 に示した。Fig. 2 の結果を還元率と還元速度の関係で示し、還元率 80% 以下と 80% 以上に分けて Fig. 3 および Fig. 4 に示した。Fig. 3 によれば還元率 80% 以下では、

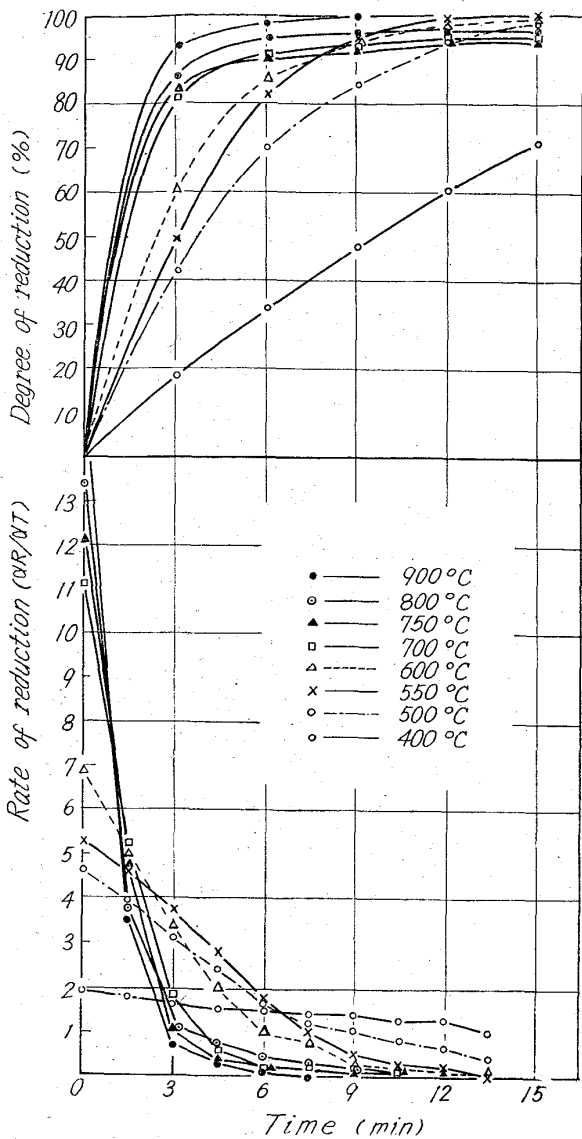


Fig. 2. Reduction rate of Indian ore.

還元速度は温度とともに上昇し、異常現象は認められない。Fig. 4 によれば還元率が 80% 以上では、700°C、750°C、800°C の場合に還元率の大きいところで還元速度が 550°C および 600°C の場合より小さくなり、還元率が 100% に到達していない。還元率 80% 以上において異常現象の存在することがわかった。

6. 顕微鏡組織について

上記の現象で特に極端な傾向を示す 550°C および 750°C の還元組織を還元時間の移行とともに顕微鏡で追つてみた。550°C の場合には、還元の初期にネズミ色の未還元生成物マグネタイトと、還元が進んだとみられる金属光沢をした点の存在がみられ、更に時間を追つて金属光沢の部分が増してくるのがわかる。還元をはじめから 12min ではほぼ完全に全体が銀白色の組織に変わるのがみられる。他方 750°C では、還元の初期にはネズミ色の未還元組織 Wüstite と、その周りに還元された銀白色の点の存在がみられるが、時間の移行とともに還元は進み、銀白色の部分が増えるがその内部にみられる各所に点在する未還元部分が最後まで残ることがわかつ

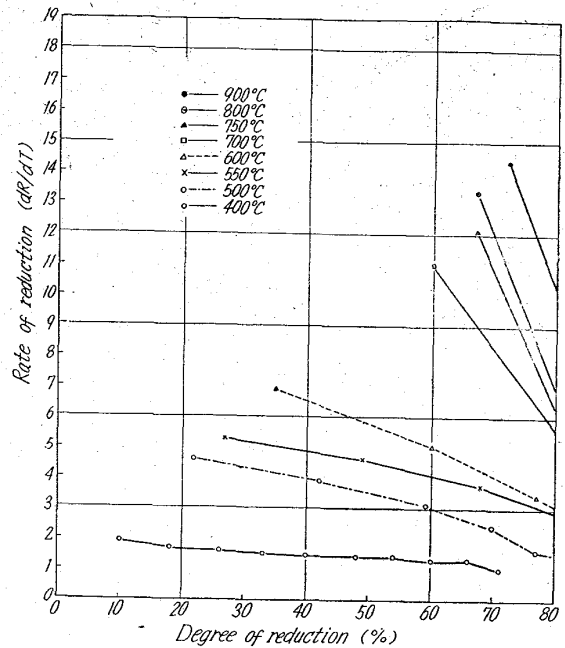


Fig. 3. Relation between reduction rate and reduction % less than 80% reduction. (Indian ore)

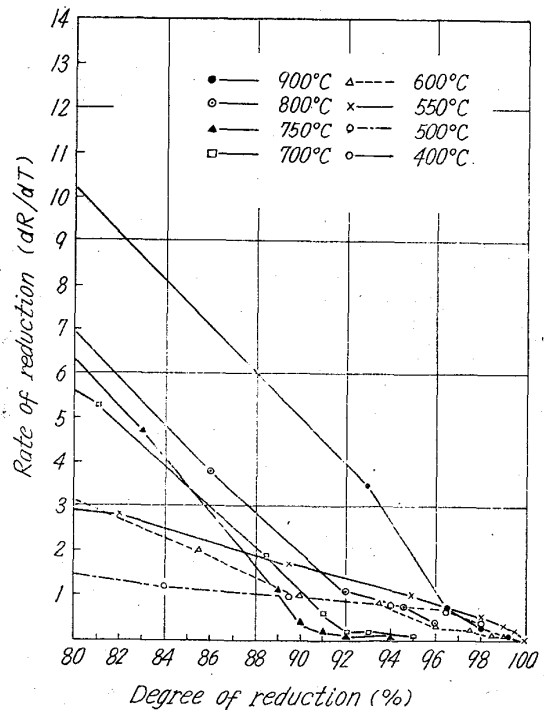
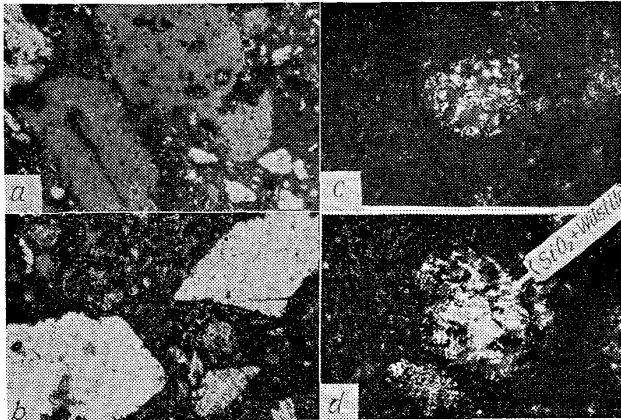


Fig. 4. Relation between reduction rate and reduction % over than 80% reduction. (Indian ore)

た。この組織は、550°C にはみられないものであつた。また 750°C の場合、全体に組織の上で細かく見える黒色の部分が多く、550°C の場合のほぼ完全に銀白色を呈した状態に比較し対照的であつた。なお上記の組織をマイクロアナライザーで追跡した結果、550°C の還元途中における未還元組織の中には Si が存在しなかつた。また、550°C の最終的な還元組織では、銀白色を呈した部



- a) Indian ore showing magnetite and metallic iron, 550°C, H₂, 3 min, ×480
 b) Indian ore showing metallic iron, 550°C, H₂, 15 min ×480
 c) Indian ore showing Wüstite and metallic iron, 750°C, H₂, 1 min ×400
 d) Indian ore showing metallic iron and (SiO₂+Wüstite), 750°C, H₂ 15 min ×400

Photo. 1. Microstructure of Indian ore.
(150 mesh under)

分が完全に鉄となつてることがわかつた。一方750°Cの最終還元組織にみられる淡いネズミ色の部分は、シリコンをおおよそ7%位含んだ酸化鉄であることが判明した。

鉄鉱石のガス還元の際に700°C附近に還元速度がおそくなる異常現象の存在することが古くから知られている。J. HENDERSON⁷⁾は、純度の高い人工ヘマタイトではこの異常現象があらわれないことを報告している。

われわれの微粒鉄石による研究によれば、この異常現象は、還元率が80%以上になると初めて顕著にあらわれることを明らかにした。還元率が80%未満の試料中にみられる未還元物の多くのは未還元物中にSiを含んでいたが、還元率が80%以上の試料中にみられる未還元物中にはSiが含まれている。この点から考えると、還元はまずSiを含まないWüstiteの部分から進行し、Siを含まないWüstiteの還元が完了すると、あとに還元の比較的困難なSiO₂を含むWüstiteが残り、これが異常現象の原因の一つになるものと思われる。

7. 結 言

(1) 鉄鉱石のガス還元の際に700°C附近に還元速度が遅くなる異常現象が存在する。この異常現象は還元率が80%以上になるとはじめて顕著にあらわれることを明らかにした。

(2) X線マイクロアナライザー分析の結果、還元率80%未満の試料中の未還元物の多くのものにはSiが含まれていない。還元率が80%以上の試料の未還元物中にはFeと共存してSiが相当含まれていることが明らかになった。

(3) Wüstiteが表われない温度域(570°C以下)の還元試料中の未還元物にはSiが含まれていず、短時間で還元率100%に到達することを認めた。

(4) 700°C附近の異常現象については、SiO₂を含むWüstiteの形成と、その難還元性がある原因の一つ

になつているものと思われる。

文 献

- 1) Zeitschrift für Angewandte Chemie, 38 (1925), p. 715
- 2) Physikalische Chemie der Metallurgischen Reaktionen, 1930 (Springer, Berlin)
- 3) A. I. M. M. E. Metallurgical Society Conference (April 27, May 1, 1959), Phys. Chem. of Process Metallurgy, p. 647
- 4) J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 5) A. I. M. M. E. Metall. Soc. Conf. (Apr. 27, May 1, 1959), Phys. Chem. of Process Metallurgy, p. 671
- 6) 鉄と鋼, 47 (1961), 3, p. 272
- 7) Nature, 191 (1961) July 15, p. 268

669.162.252:669.0941

(39) 900°C から 1300°C の間における鉄鉱石の還元の際にあらわれる還元速度の急激に減少する点について

東京大学生産技術研究所

工博 雀部 高雄・○吉越 英之
福永 弘一・江本 房利

On the Cut off Point of the Reduction Rate during the Iron Ore Reduction at the Temperatures between 900°C ~1300°C.

Dr. Takao SASABE, Hideyuki YOSHIKOSHI,
Koichi Fukunaga and Fusatoshi EMOTO.

1. 緒 言

鉄鉱石の900°C~1300°Cの温度範囲における還元については数多くの研究があり、この温度域の還元では還元率が大きくなると還元速度が小さくなることがよく知られている^{1)~5)}。しかし、この温度域で還元が進行し還元率が相当大きくなつたところに、還元速度が急激に低下する異常点があり、その異常点が何故に生ずるかについては深く研究したものは見当たらない。著者らはこの還元速度の異常点を認め、その原因を明らかにするために研究をすすめた。この異常点を経過する前後におけるそれぞれの残留未還元物をX線マイクロアナライザーで調べ、未還元成分の挙動を研究し、異常点があらわれる原因を究明した。

2. 試料, 実験装置および方法

試料: 供試料は市販試薬 Fe₂O₃ (SiO₂ 0.71%, Al₂O₃ 0.33%を含む) を水でねつて約 15 mm φ のペレットにし、10日以上空气中に放置したものを用いた。このペレットを Al₂O₃ 製ボートにのせて還元炉へ入れた。本実験は比較的高温なのでボート中の成分、特に SiO₂ と反応しないようにするため、SiO₂ の少ない高純度 Al₂O₃