

(4) スラグ量の増加のうち、CaO の添加、すなわち塩基度の上昇については試験鍋焼結鉱では認められたが、戸畑DL焼結鉱については SiO<sub>2</sub> 量が一定でなく、明確に把握できなかつた。現段階では CaO+SiO<sub>2</sub> 量の増加を考えた方が妥当であると思われた。

(5) 戸畑DL焼結鉱につき、還元粉化が少ない良質な焼結鉱を得るための適性な FeO および CaO+SiO<sub>2</sub> 量を求めた。

文 献

- 1) 児玉, 斧, 堀尾: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1662

576.623722-31:669.0941

(42) 合成 Hercynite の水素による還元性について

名古屋工業技術試験所

工博 蓑 輪 晋・○山 田 守

On the Reduction of Synthetized Hercynite with Hydrogen.

Dr. Susumu MINOWA and Mamoru YAMADA.

1. 緒 言

筆者らは先に鉄酸化物と α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との固相反応によつて生成する Hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の生成速度について実験を行ない、溶鋼を取り扱うがごとき温度範囲ではすみやかに生成するものであることを推論<sup>1)</sup>した。いうまでもなく FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の鋼中での挙動は非金属介在物の生因に関連して興味あるところで、平衡論的な立場からの FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の安定性に関する研究<sup>2)</sup>や、溶鋼中での FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成、分解過程<sup>3)</sup>について研究が行なわれている。しかしながら合成して得た FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水素気流中における還元反応に関する報告例はほとんどないのが現状である。そこで筆者らは合成した FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水素による還元速度について Wüstite (FeO) のそれと対比しつつ検討してみた。また水素還元をした FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 試料についての X 線回折から FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の還元機構についても考察してみた。

2. 実験結果

実験に使用した FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は前報<sup>1)</sup>と同様に Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末で合成した平均粒度 15μ のものである。FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成条件は Ar 気流中で 1300°C, 5 hr 加熱をした。X線回折, 化学分析および検鏡によつて得られた物質は全くほとんど FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とみなすことができた。

一方 FeO については Fe と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を Ar 気流中で 1100°C, 1 hr 焼成し, 粉碎, 成分調整をしてさらに同じ条件で 0.5 hr 焼成したもので, その平均粒度は 30μ である。X 線回折からは FeO 以外のものは認められなかつた。

水素気流中における還元反応速度の測定は, 感度 0.5 mg/mm の石英スプリングによる熱天秤を使用した。実験温度は 700~900°C の温度範囲である。参考のために FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末を 2 t/cm<sup>2</sup> で 1 cm<sup>2</sup>×0.4 cm のタブレットに成型したのものについても還元反応速度を測定し

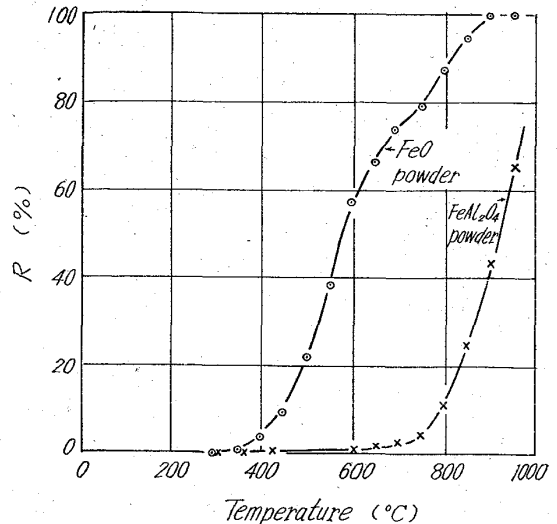


Fig. 1. The relation between reduction ratio and temperature. (heating rate 150°C/hr)

た。

供試材料を装置(熱天秤)の所定の位置におさめ, 装置全体を真空にし, 所定温度まで昇温速度 500°C/hr で加熱する。所定温度に達した時に精製した H<sub>2</sub> を装置内に導入して所定の流量で流通させた。実験終了後はそのまま炉中で冷却し, 一部の試料については X 線回折を行なつた。

3. 結果ならびに検討

3.1 還元反応開始温度

はじめに本実験に使用した FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と FeO の水素による還元開始温度を知る必要があると考え, 150°C/hr の昇温速度で粉末状試料について重量変化を調べた。結果は Fig. 1 に示すとおりで, この FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は約 650°C から水素により反応を開始すると考えられる。B. G. LEBEDEV<sup>4)</sup> は FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の還元反応開始温度を 890°C であると報告している。ただし彼の場合還元ガスとして CO ガスを用いている。また FeO の反応開始温度は約 350°C からであると考えられる。

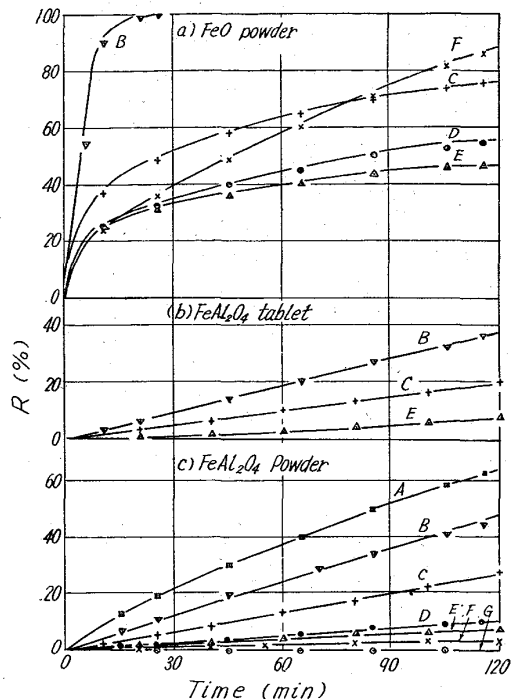
よつて以後の実験は FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水素による還元開始温度を考慮し, さらに測定条件を考えに入れて 700~900°C の温度域で行なつた。

3.2 水素流量の影響

鉄酸化物のガスによる還元反応に関する数多くの研究例からも知られるように, 還元速度はガスの流量によつて左右される。本実験の粉末についても 810°C において McKEWAN の反応速度式<sup>5)</sup>から求めた反応速度恒数 k と流量との関係を探ると Table 1 のごとくなり, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末の還元速度は一般の鉄酸化物におけると

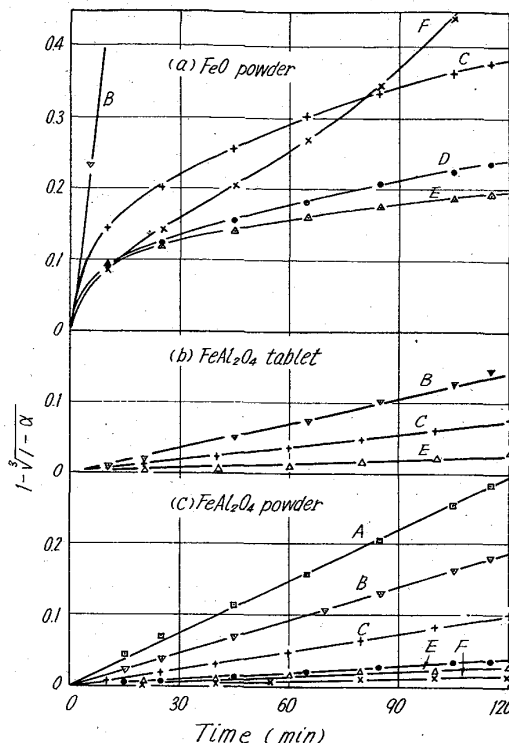
Table 1. The change of constant of FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reduction rate with H<sub>2</sub> flow rate (at 810°C).

Flow rate(cc/min)	30	50	100	210
k (g/cm <sup>2</sup> ·min)	0.00060	0.00065	0.00079	0.00111



(A) 900°C (B) 850°C (C) 810°C (D) 770°C  
(E) 750°C (F) 700°C (G) 600°C

Fig. 2. Relation between reduction time and reduction ratio of FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeO with various temperature. (H<sub>2</sub> flow quantities 100 cc/min)



(A) 900°C (B) 850°C (C) 810°C  
(D) 770°C (E) 750°C (F) 700°C

Fig. 3. Relation between  $[1 - \sqrt{1-\alpha}]$  and time for reduction of FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeO with various temperature.

同様に還元ガスの流量によつて左右される。

しかし実験のしやすさからして、水素の流量は以後 100 cc/min 一定として行なうことにした。

3-3 水素による還元温度の影響

FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> タブレットおよび FeO 粉末の各還元温度における時間と還元率との関係を Fig. 2 に示した。図から明らかなように FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末は 600°C ではほとんど還元をしていないが、700°C 以上では還元されている。そして反応温度が上昇するにつれて還元速度も大きくなる傾向を示している。また、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> タブレットについても同様に反応温度の上昇とともに還元速度は大きくなるが、同一温度では FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末のほうが多少還元されやすいようである。一方 FeO 粉末については初期における還元速度は反応温度の上昇とともにやはり大きくなつていく。しかし時間が経過するにつれて 750~810°C では 700°C よりも還元率が低くなつていく。このように反応温度が高いにもかかわらず、その還元率が小さくなる原因としては FeO 粉末、もしくは還元によつて生成した Fe 粉末が焼結を起すことによつて反応を抑制するためと思われる。なお実験終了後の肉眼観察によれば 700°C では粉末状態であつたが、750°C 以上では焼結した状態であつた。また FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末の場合は実験終了後も粉末状態を示していた。この観察結果からすれば、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末の水素還元によつて生成した Fe は比較的高温にもかかわらず Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子によつて焼結を妨げられるものと考えられる。

3-4 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水素による還元速度

従来の鉄酸化物の還元実験から報告されているいろいろの反応速度式<sup>9)~8)</sup>について Fig. 2 に示された結果を適用してみた。その結果これらの式のうち McKEWAN の反応速度式(1)が FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水素還元には最もよく適合したのでこれを Fig. 3 に示す。一方 FeO 粉末についてはどの式もよい結果を示さなかつた。

$$kt = r_0 d_0 (1 - \sqrt{1 - \alpha}) \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $k$  は反応速度恒数,  $r_0$  は粒子半径,  $d_0$  は密度,  $t$  は反応時間,  $\alpha$  は還元率を表す。

つきに(1)式にそれぞれの値を代入して求めた  $k$  の温度依存性は Fig. 4 のごとくである。ただし FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の密度は 3.9 g/cm<sup>3</sup><sup>9)</sup>, FeO の密度は 5.6 g/cm<sup>3</sup><sup>10)</sup> として計算した。Fig. 4 より FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の水素還元における活性化エネルギーは粉末では約 38 kcal/mol, タブレットでは約 40 kcal/mol であつた。一方 FeO 粉末については(1)式より求めた反応初期における平均値を Fig. 4 に示したが途中で屈折点を生じた。

さて(1)式より求めた FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末の反応速度恒数を  $k_I$ , FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> タブレットの反応速度恒数を  $k_{II}$ , そして FeO 粉末については反応初期における平均反応速度恒数を  $k_{III}$  とすれば、各温度における  $k_I/k_{III}$ ,  $k_{II}/k_{III}$  の値は Table 2 のごとくなる。

したがつて FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の被還元性は FeO のそれに比して数~数十分の一程度にあるものと考えられる。しかし溶鋼中での FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は温度ならびに鋼中の成分によつて分解もしくは還元され、相当に早く Fe と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に分解されるものと推察できる。

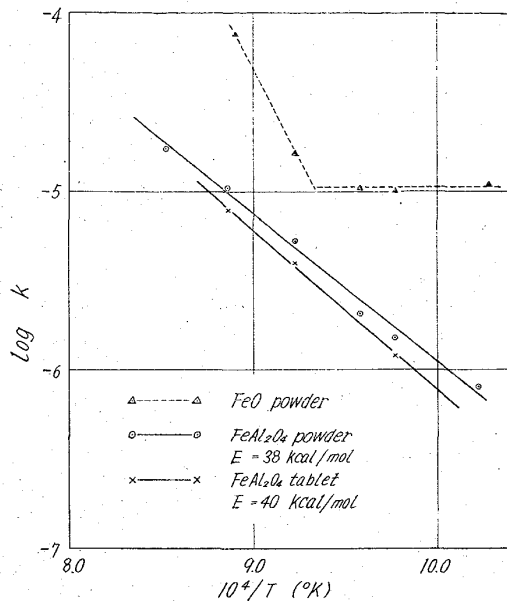


Fig. 4. The temperature dependence of the rate of reduction of  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  powder,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  tablet and  $\text{FeO}$  powder.

Table 2. The ratio of constant of  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  reduction rate to constant of  $\text{FeO}$  reduction rate.

R	T				
	700	750	770	800	850
$k_I/k_{III}$	0.060	0.161	0.226	0.380	0.117
$k_{II}/k_{III}$	0.043	0.119	0.174	0.298	0.095

T: Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )

R: Ratio

### 3.5 X線回折結果

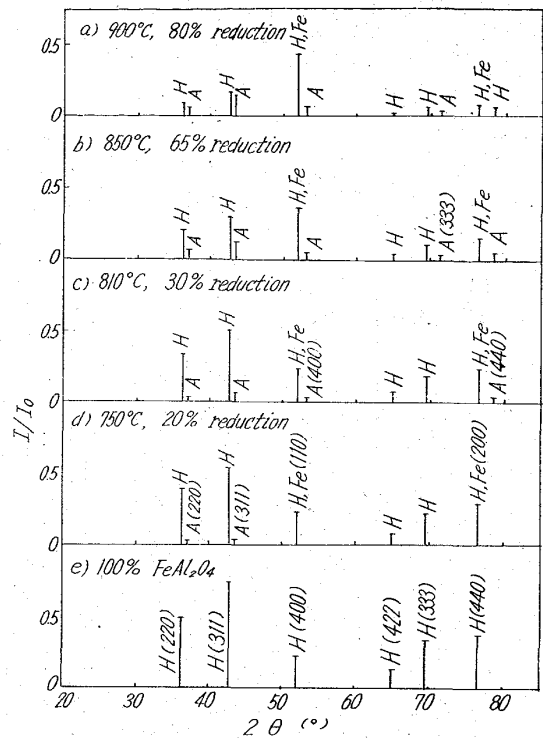
$\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の水素還元後の試料について X 線回折をした結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は最初  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  だけであったのが、水素還元が進むにつれて Fe と  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  が生成してくることを示している。しかし  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は本実験範囲内では認められなかった。

この  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  は坂本<sup>1)</sup>によればスピネル構造をしたアルミナであり、Gibbsite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、または Bayerite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) を加熱して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変化させるさいに得られる物質であるとされている。そして  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  から  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への変態は真空中では  $1200^{\circ}\text{C}$  で行なわれる。本実験で  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  が得られたことは、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  を水素還元すると Fe とスピネル構造の  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  に分解されて、しかるのちに高温では  $\eta \rightarrow \alpha$  への変態が行なわれるものと考えられる。

## 4. 結 言

合成した  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  を用いて水素還元を行なった。その結果次のことがわかった。

- 1)  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の水素による還元反応開始温度は約  $650^{\circ}\text{C}$  である。
- 2)  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の水素還元は McKEWAN の反応速度式によく適合した。



H:  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  A:  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  Fe: Fe

Fig. 5. Comparison of the X-ray diffraction patterns  $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  with various temperature. (by  $\text{Co K}\alpha$ )

3) 還元の活性化エネルギーとしては  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  粉末の場合、 $38 \text{ kcal/mol}$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  タブレットの場合  $40 \text{ kcal/mol}$  であった。

4)  $\text{FeO}$  に比して  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の還元速度は数~数十分の一程度であるが、溶鋼中では  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  も相当に速く還元されると思われる。

5)  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の還元機構としては、まず Fe と  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  に分解されてから高温では  $\eta \rightarrow \alpha$  に変化すると考えられる。

## 文 献

- 1) 佐野, 養輪, 山田, 学振 19 委 (昭和 39 年 7 月)
- 2) T. C. M. PILLAY, John D'ENTREMONT, and John CHIPMAN: J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960), p. 583
- 3) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), 1859
- 4) B. G. LEBEDEV, and Izv. AKAD. Nauk. S. S. S. R. Otd. Tekhn. Nauk. Met. i. Toplivo (1962), p. 7 (from Chem. Abst. 1961)
- 5) W. McKEWAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2
- 6) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 159
- 7) W. JANDER: Z. anorg. u. allgem. Chem. 163 (1927), 1
- 8) 桐山良一: 構造無機化学, III, (1952)
- 9) SMITHELL: Met. Ref. Book, 2 (1955), p. 876

- 10) 吉木文平: 鉄物工学 (昭 34 年) 663
- 11) 坂本憲一: 窯業協会誌, 67 (1959), C 114

667.162.16; 662.749.2; 667.162.234

(43) コークスの反応性と鉄石の被還元性との関係

(溶鉄炉操業の改良に関する研究—Ⅵ)

住友金属工業, 中央技術研究所  
 工博 中谷文忠・○中村文夫・菅原 保

Relations between the Reactivity of Coke and the Rate of Reduction of Iron Ores.

(Studies for the improvement in blast furnace practice—Ⅵ)

Dr. Fumitada NAKATANI, Fumio NAKAMURA and Tamotsu SUGAHARA.

1. 緒 言

従来溶鉄炉の装入物のうちで、鉄鉄石については、その強度以外に被還元性について溶鉄炉能率への寄与という見地から研究されているが、コークスについては単に、その強度のみが論じられ反応性についてはあまり考慮されていない。本研究においてはコークスの反応性の良否が溶鉄炉操業にどのような影響を与えているかについて解明を行なった。

2. 実 験

2.1 実験装置の概略は Fig. 1 に示す。

Fig. 1 において①の CO ガス発生装置で蟻酸と硫酸にて CO ガスを発生させ、②③の清浄装置を経て、一度④の CO ガスホルダー(水封式, 100 l の容量)に導き、これより⑤⑦⑧の清浄系を通しつつ⑨の自動温度調節器で一定温度に保持された反応管⑩に導く。その際⑩の差圧流量計で反応管に送入したガス量を精測する。反応管内には鉄石とコークスを共存させ、反応管内におい

ては、CO ガスによるガス還元、固体カーボンによる直接還元およびカーボンソリューション反応を同時に起こさせる。反応後反応管を出たガスは⑩の差圧流量計で排出ガス量を精測し、反応管の送入排出ガス量の差より直接還元量を求める。次に排出ガスは⑪の U 字管中のソーダライムにより CO<sub>2</sub> を吸収し、この重量増加より反応管の CO ガスによる間接還元量を求める。

なお反応管が一定温度に達するまでの間は⑫~⑭の清浄系を経た N<sub>2</sub> ガスを流しておく。

⑩⑪の流量の最小目盛は 0.7~1.0 ml/min に相当し、きわめて精度よく送入、排出量を測定し得るものである。

2.2 方法

試料は鉄石 20g コークス 10g を秤量し、均一に混合してから内径 31mm φ, 長さ 400mm の透明石英反応管に装入し、N<sub>2</sub> を 150 ml/min 流しながら約 2 hr で 1000°C まで昇温した。このときの温度範囲は 1000±5°C の程度であつた。

この温度に一定時間保ち、放出した H<sub>2</sub>O は Fig. 1 の⑮の U 字管 (Silicagel) に吸収させ、その後 N<sub>2</sub> ガスを CO ガス (82.6 ml/min) に切り換えた。排出ガスの流量測定は 1 min ごとに行ない、10min の合計でその変化量を表わし、Fig. 1 の⑯の CO<sub>2</sub> 吸収の U 字管も 10min ごとに切り換え、それをその 10min 間の直接還元量および間接還元量とした。これを 180min 間継続して行ない、その後、ただちに N<sub>2</sub> ガスに切り換え、反応管を炉外に出し、ブローで常温まで冷却し、その後反応管から試料を取り出し、鉄石とコークスを分離秤量、化学分析を行なった。

2.3 試 料

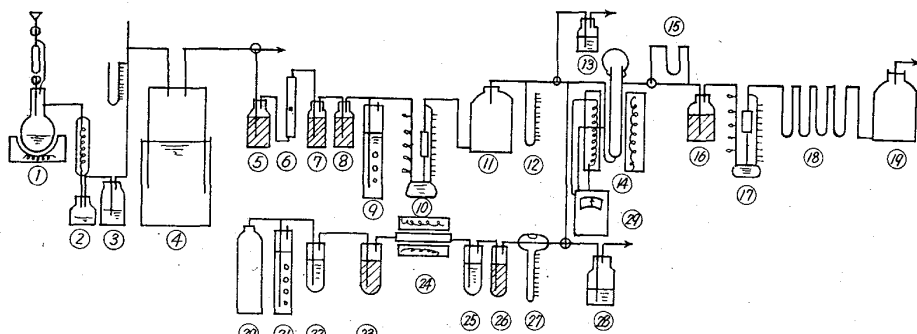
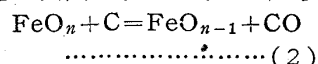
使用した試料は 3~5 メッシュの鉄石 (スリメダン, 小倉焼結鉄, ロメラル, 和歌山焼結鉄, ゴア L) と同粒度のコークス大の浦炭単味より焼成したコークス (以後大の浦と略称) South bulli 炭単味より焼成したコークス (以後 South bulli と略称) である。Table 1 は使用原料中の分析値を示す。(なおコークスについては灰分の分析値である。) また試料を使用する際には 105~110°C で 2~3 hr 乾燥した。

2.4 計算方法

還元率を求める式は下記に示す。すなわち  
 全還元率

$$= \frac{\text{奪われた全酸素量}}{\text{原鉄中の有効全酸素量}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

全還元率は直接還元率と間接還元率の和として表わされる。直接還元によつて奪われる酸素量は次式に示す。すなわち、



- ① Co gas producer
- ② Pool
- ③ KOH 30% solution
- ④ Co gas holder
- ⑤ Silica gel
- ⑥ Gas flow meter
- ⑦ Glass wool
- ⑧ Active alumina
- ⑨ Gas flow adjuster
- ⑩ Gas flow meter (in put)
- ⑪ Damper
- ⑫ Pressure gauge
- ⑬ Sulphuric acid
- ⑭ Heating furnace and reaction pipe
- ⑮ U-tube (H<sub>2</sub>O absorption)
- ⑯ Dust catcher
- ⑰ Gas flow meter (out-put)
- ⑱ U-tube (CO<sub>2</sub> absorption)
- ⑲ Damper
- ⑳ N<sub>2</sub> gas bomb
- ㉑ N<sub>2</sub> gas flow adjuster
- ㉒ Sulphuric acid
- ㉓ Silica gel
- ㉔ Deoxidizing furnace
- ㉕ Sulphuric acid
- ㉖ Silica gel
- ㉗ Pressure gauge
- ㉘ Sulphuric acid
- ㉙ Temperature adjuster

Fig. 1. Experimental apparatus.