

Table 4. Relative size of spheres at ideal packing.

Type of packing	Double stagger			Rhombohedral		
	Primary	Secondary	Tertiary	Primary	Secondary	Tertiary
Radius of sphere	r	$0.285r$	$0.155r$	r	$0.414r$	$0.225r$
Relative number	1	2	4	1	1	2
Voids (%)	30.2	26.8	25.6	25.9	20.7	19.0

Table 5. Voids after pelletizing of particles.

Radius of sphere	Primary	Secondary	Tertiary	Voids (%)
No. 1 (μ) W(%)	222.5 100	—	—	44.9
No. 2 (μ) W(%)	222.5 94.23	63.4 4.36	34.5 1.41	43.2
No. 3 (μ) W(%)	222.5 91.44	92.1 6.49	50.0 2.07	41.3

以上、コークスを混合して作った、ペレットを還元する際の粒度の影響について、つぎのような結果を得た。

(1) 還元率に対しては、鉄鉱石粒度がコークス粒度よりもやや優位に影響する。

(2) 焼成後の空隙率は、コークス粒度に影響され、とくに 50μ 近くのものの粒度の影響が著しい。

(3) 焼成後のペレット強度は、鉄鉱石粒度に影響され、とくに 50μ 近くのものの効果が大である。

(4) コークス粒度のみを細かくすると焼成後のペレットはポーラスとなり、強度はかえって弱くなる。

(5) コークス混合ペレットの生ペレットの空隙率は理想的な充填形式より考えたものより、かなりポーラスなものとなる。

文 献

- 1) 神谷, 大場: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 244
- 2) 森永, 池野, 岩崎: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 346

622.341.1:622.784:669.243

(19) 含クロム・ニッケル鉄鉱石の流動炉による選択塩化焙焼について

金属材料技術研究所

工博 大場 章・工博 郡司好喜・○石塚隆一
東京理科大 日下部 慧

Selective Chlorination of Iron Ores Containing Chromium and Nickel by Fluidizing Roaster

Dr. Akira OHBA, Dr. Kōki GUNJI

Ryuichi ISHIZUKA and Satoshi KUSAKABE

1. 緒 言

含クロム・ニッケル鉄鉱石を製鉄原料として活用する目的の一環として、鉱石中の Ni を乾式処理で分離する

ために、流動炉による選択塩化焙焼実験を行なった。

鉱石中の Cr の分離については、筆者らの一人は、その比選精鉱に対し、焙焼・高磁界熱間磁選法を適用し、鉄鉱物、クロム鉱物、チタン鉱物などの分離回収に良好な結果を得たことを報告した¹⁾。またほかの共同研究者らは、鉱石を低温還元して粒鉄を作る段階で、Cr をある程度分離する方法について報告した¹⁾。

塩化焙焼揮発法による Ni 分離の研究についても、筆者らを含めて^{2, 3}行なわれているが^{4)~5)}、現在までの研究では、Ni の塩化揮発と同時に 10% 前後の Fe の塩化揮発も認められている。

本研究では、ボートによる基礎実験をもとに、内径 120 mm の流動炉を操作し、含クロム・ニッケル鉄鉱石の選択塩化焙焼による Ni 除去、および送風空气中に O₂ ガスを富化した場合の Fe の塩化揮発防止の効果について検討を行なったものである。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料はインドネシア産鉱石 (以下 L-I) と、本邦神宝産鉱石 (以下 L-G) を用いた。両鉱石とも 600°C 前後で十分に仮焼し、32~150 mesh に整粒した。そのおもな化学分析値は、L-I 鉱については T.Fe 56.63%, Ni 0.27%, Cr 1.95%, Al₂O₃ 11.77%, SiO₂ 2.10% であり、L-G 鉱のそれらは 46.60, 1.68, 2.91, 3.10 および 13.42% である。また比重は L-I 鉱が 4.56, L-G 鉱 4.13 であるのに対し、メスシリンダー法による最粗充填のかさ密度は、それぞれ 1.4 および 0.5 と、かなりの差があり、鉱石の性状に違いのあることが認められた。

2.2 装置および実験方法

実験装置は Fig. 1 に示すように、内径 120 mm, 長さ 2000 mm の高クロム特殊鋳鋼管を本体とし、ガス送入装置、ダストコレクターおよびガスクリーナーなどが附随し、炉の加熱はシリコンヒーター発熱体による外部加熱である。また、試料の流動性および混合ガスを均一にするため目皿抵抗が大になるようグレートの下部にアルミナの小球を充填した。

実験は溢流管の先端にストッパーをとりつけ、回分操作で行なった。炉内流動状態は装置内の圧力を測定し、流量と圧降下曲線を求めることにより判定した。Fig. 2 は予備実験における圧降下曲線の一例を示したものである。なお 1 回の供試量は L-I 鉱 1600 g, L-G 鉱 700 g で、おのおのの層高と塔径の比 (L_c/D_T) は 0.9 および 1.1 である。また送風全ガス量は約 40~80 l/min

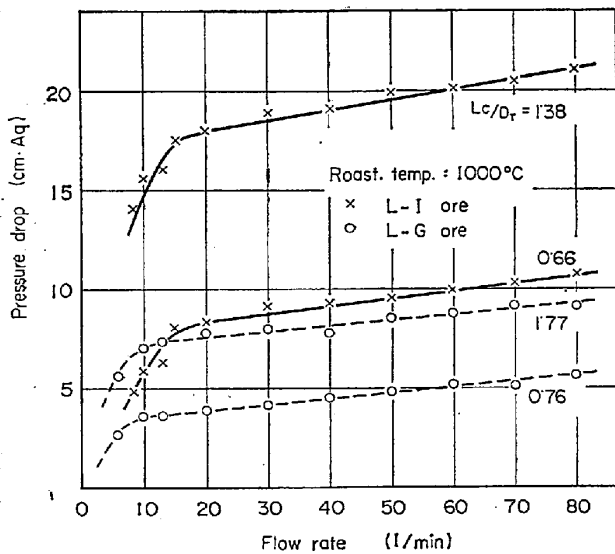
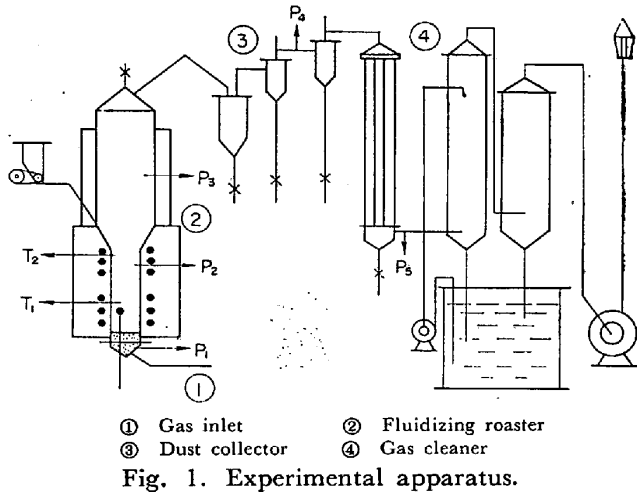


Fig. 2. Relation between the pressure drop and the air flow rate.

であつたが、おもに 60 l/min で行なつた。

流動炉による塩化焙焼実験は、基礎実験の結果から焙焼温度を 1000°C とし、Ni の揮発率を高めると同時に Fe の塩化を極力抑えるため、Cl₂/O₂ の比は 15/85 の一定に保つた。

なお Ni 気化率および Fe 損失率は次式により算出した。

$$\text{Ni 気化率} = (1 - \text{Ni}_I / \text{Ni}_{II}) \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Fe 損失率} = (1 - \text{Fe}_I \cdot W_I / \text{Fe}_{II} \cdot W_{II}) \times 100(\%) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、Ni_I, Ni_{II}: 焙焼前後の Ni 品位(%), Fe_I, Fe_{II}: 焙焼前後の Fe 品位(%), W_I, W_{II}: 焙焼前後の鉱石重量(g)

3. 実験結果および考察

3.1 Ni 気化率について

Ni 気化率におよぼす Cl₂ ガス量と焙焼時間の影響を Fig. 3 に示す。Ni 気化率は焙焼時間および Cl₂ ガス量の増加とともに上昇する。流動焙焼においては、常に粒子の終端速度以下の適正流動条件下で送風を行なう必要があり、したがつてもし送風空気と添加する Cl₂ ガスの

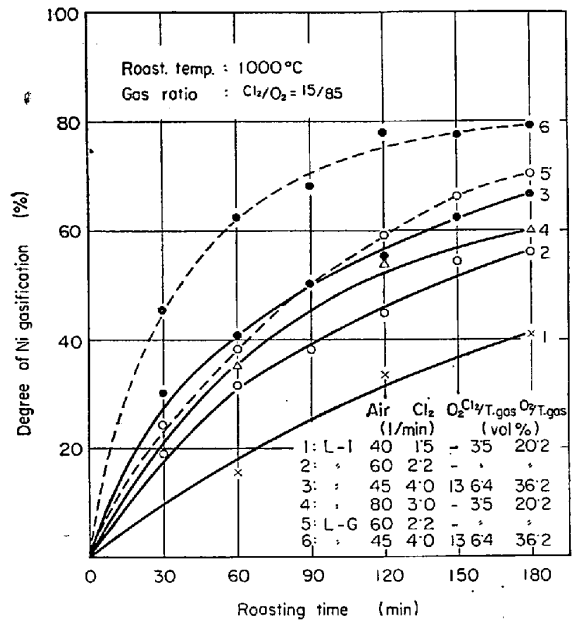


Fig. 3. Effect of the chlorine gas flow rate and the roasting time on the nickel gasification.

みによつて、Cl₂/O₂ = 15/85 と一定に保つなら、Cl₂ ガス量の増加には限度がある。しかし送風空気中に O₂ ガスを富化し O₂ ガス濃度を高めるならば、全ガス量ならびに Cl₂/O₂ の比を 15/85 の一定にして、Cl₂ ガス量の増加を計ることは可能である。そこで O₂ を富化した空気を用い Cl₂ ガスを増加した焙焼実験を試みた。その結果は Fig. 3 における曲線 3 (L-I 鉱) および 6 (L-G 鉱) に示すごとくであり、全ガス流量がほぼ等しく、これらに対応する曲線 2 (L-I 鉱) および 5 (L-G 鉱) を比較すると、いずれにおいても Ni 気化率は約 10% 上昇することが認められた。焙焼時間 180 min におけるその溢流鉱の Ni 品位は L-I 鉱 0.09%, L-G 鉱 0.35% であり、これに重量を加味して、前記 (2) 式の Fe 損失率と類似の算式により Ni 除去率を求めると、それぞれ 68.3% および 80.9% となる。銘柄による焙焼の難易は、流動層内の固体-ガス反応において、鉱石の単位重量当たりの Cl₂ ガス量、ニッケル鉱物の種類、品位および母岩の性質、鉱粒の表面積の差異などに起因するものと思われる。

さらに Ni 品位の低い溢流鉱を得るためには、より O₂ ガスを富化して Cl₂ ガス量の増大を計るか、あるいは流動炉の多段化を行ない、鉱石の滞留時間を長くすることが有効であるものと考えられる。

3.2 Fe 損失率について

Fig. 4 は Fe 損失率におよぼす焙焼時間および O₂ ガス富化の影響について示す。図におけるそれぞれの曲線は、Fig. 3 に示した曲線 2 および 3 (L-I 鉱)、曲線 5 および 6 (L-G 鉱) の焙焼条件に相当するものである。

塩化焙焼における Fe の挙動についてみると、Cl₂ ガス量の増加とともに Fe の揮発率も上昇する傾向にある。しかし Ni 気化率とは逆に、全ガス量が等しい同一流動条件下において、Cl₂ ガス濃度が高くて O₂ ガス濃度が高いと、Fe の塩化揮発は防止できることが認め

Table 1. Results of magnetic separation.

Sample	Roast. Condition			Weight (%)		
	Temp. (°C)	Time (min)	O ₂ /T. gas (vol. %)	Magnetic substance	Feebly Mag. Substance	Non Mag. Substance
Crude ore	—	—	—	16.7	13.3	70.0
L-I Roasted ore	1000	150	20.2	3.3	0	96.7
" "	"	"	36.2	3.3	0	96.7
Crude ore	—	—	—	55.0	23.0	22.0
L-G Roasted ore	1000	150	20.2	30.0	42.5	27.5
" "	"	"	36.2	20.0	35.0	45.0

Condition of magnetic separation : O P magnet; Field intensity, 900 oe.

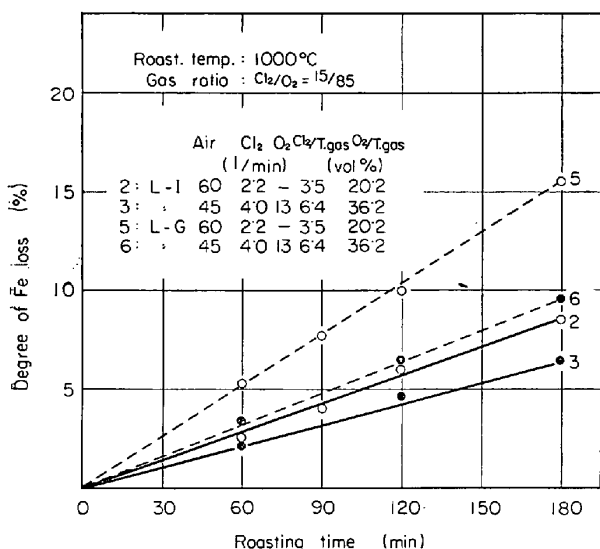


Fig. 4. Effect of the oxygen enriched air and the roasting time on the iron loss.

られた。

これらの原因を検討するため、焙焼前後の試料すなわち原鉱および Fig. 4 の各曲線の 150 min 焙焼における産物について磁選を行ない、各試料に対して X 線回折および検鏡を行なった。磁選結果を Table 1 に示す。

X 線回折および検鏡の結果、表に示される磁着物は磁鉄鉱とマグヘマイトからなり、非磁着物は赤鉄鉱であった。また表から L-I 鉱の磁着物は O₂ ガス濃度にかかわらず焙焼によつて非磁着物に変化した。L-G 鉱のそれらは O₂ ガス濃度の増加により漸次減少する一方、弱磁性物および非磁着物は増加していることがわかる。これらの結果より O₂ ガス濃度を高めることは、鉱石中の Fe₂O₃ より低位の Fe₃O₄ のごとき鉄酸化物あるいは γ-Fe₂O₃ をより安定な α-Fe₂O₃ にすることが明らかであり、あるいはまた針鉄鉱などの脱水により生成した結晶度の低い α-Fe₂O₃ を、O₂ 分圧の高い雰囲気での焙焼により、より結晶度の高い安定した α-Fe₂O₃ への変化も考えられる。また Fig. 4 にみられるように L-G 鉱は L-I 鉱に比べ Fe の揮発率が高く、O₂ ガスを富化した場合と否との Fe の揮発率の差も大きかった。このことも表に示された磁選結果と関連づけてみるならばそれぞれの原鉱の磁着物量が L-I 鉱よりも L-G 鉱のほうが多いこと、すなわち Fe₂O₃ より低位の Fe₃O₄ のご

とき鉄酸化物が多く、これが O₂ 分圧の高い雰囲気での高温焙焼により安定な α-Fe₂O₃ に移行し、Fe の塩化揮発が防止できたことを物語るものであろう。

Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の塩化に関する標準自由エネルギーの値を比較すると、わずかに Fe₃O₄ の値が小さいが、しかしこれらの値から考えるとほとんど塩化し難いはずである。したがって以上の諸結果から、ラテライトのごとき鉱石中の各種鉄酸化物の種類およびそれら鉱物の酸化度、結晶度、結晶構造などの差異が、高温における Cl₂ ガスとの反応性に微妙に影響するものと思われる。

すなわちこれら鉱石の塩化焙焼処理にあつては、各種鉄酸化物をより安定な赤鉄鉱に変化させるために、予備処理を行なうか、あるいは O₂ ガスを富化して焙焼することは、Fe の塩化揮発防止上重要なことである。

3.3 飛散ダストについて

良好な適正流動状態下の風量 42 l/min では飛散ダストはほとんどなく、同じく風量 62 l/min においては L-I 鉱で 5~6%、L-G 鉱で約 10% 生じた。この飛散ダストの発生の原因を調べるため、流動焙焼実験 (焙焼温度 1000°C, 時間 180 min, 風量 62 l/min) 前後の試料の粒度分析を行なった。その結果を Fig. 5 に示す。

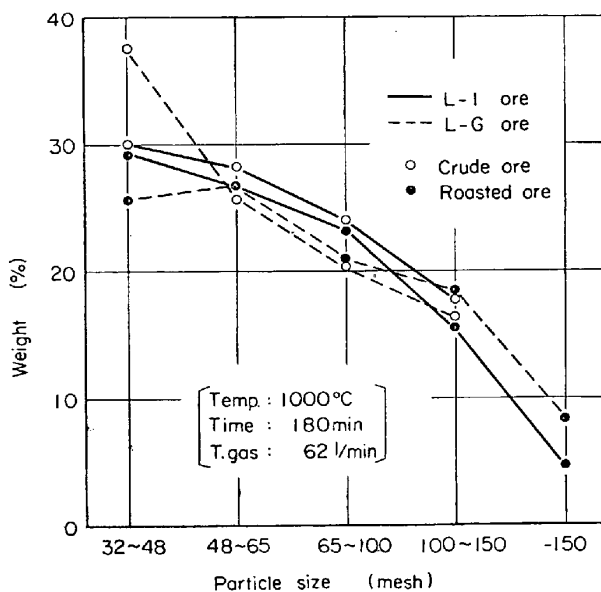


Fig. 5. Size distribution of the crude ores and the roasted ores.

すなわちダスト発生の原因の1つとして、炉内で粉化作用をうけ微粉を生じ、鉱石の粒度分布の変動が大きく影響しているものと思われる。

4. 結 言

含クロム・ニッケル鉄鉱石の流動炉による選択塩化焙焼を行なった結果、最良の Ni 気化率および品位はインドネシア産鉱石では 67% および 0.09%、本邦神宝産鉱石では 80% および 0.35% であり、その Fe 実収率は両鉱石それぞれ 94% および 90% であつた。しかしさらに Ni 品位の低い溢流鉱を得るためには、送風空气中に O₂ ガスを富化し Cl₂ ガス量の増大を計るか、または鉱石の滞留時間を延長する流動炉の多段化が有効であるものと考えられる。

送風空气中に O₂ ガスを富化することは、Fe の塩化揮発防止にも効果的であることが明らかにされた。したがって含クロム・ニッケル鉄鉱石のような酸化度あるいは結晶度の低い鉄鉱物を多く含む鉱石を塩化焙焼する場合は、Fe の損失を防ぐ観点からもあらかじめ十分安定な鉄鉱物にすることが重要である。

本研究の遂行にあたって、実験上有益なご助言をいただいた金属材料技術研究所田中稔室長に謝意を表す。

文 献

- 1) M. WADA and A. OHBA: IX Congreso Latinoamericano de Quimica, 1965
- 2) 郡司, 石塚: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 380
- 3) 佐野: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 990
- 4) 石光, 古井, 諏訪: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 432
- 5) 郡司, 石塚: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1659

一 討 論

[質問] 住友鉱山 藤重晴昭

1. Cl₂ 濃度がかなり高いガスを使用しているが流動層では比較的ガス利用率が悪いので実操作の場合には廃ガスをリサイクルする必要があるのではないか。

この実験では Cl₂ ガスの反応率はどの程度であつたか。

2. 鉄の揮発損失が少なくないが、これを防止するには多段流動炉にして、上段で塩化鉄を酸化すればよいのではないか。

[回答]

1. Cl₂ ガスの反応率については、未反応ガスの分析を行なっていないし、また鉱石中の Ni 鉱物の形態なども明確につかめないのので確答はできないが、いずれにしても Cl₂ ガスの理論消費量に対して、実験に使用した Cl₂ ガス量はかなり高くなる。したがって未反応の Cl₂ ガスも多いものと考えられるので実操作の場合には、Cl₂ ガスの効果的な利用ならびに経済的側面からも流動炉の多段化が必要であり、また未反応ガスをリサイクルする必要も当然あるものと考えられる。

2. Fe の気化率は L-I 鉱 180 min の焙焼で 3.06% 酸素富化の場合は 1.65% であり、L-G 鉱ではそれぞれ 5.04, 1.72% だつた。また、これらを飛散ダストを含む Fe 損失率として求めると L-I 鉱 8.51 および 6.40%, L-G 鉱 15.52 および 9.52% である。これらの結果より、Fe は塩化揮発されるものよりもむしろ飛散ダストとして損失されるもののほうが多いようである。これを

防ぐためにはさらに適当な鉱石粒度にするか、または適正流動条件の範囲内で混合ガス流量の低減をはかる必要があると思われる。ご指摘の多段流動炉にすることは、前項の意味も含めてきわめて効果的であるものと考えられる。669.026.584.546.824-31

(21) 鉱滓中の TiO₂ と C との平衡について

(溶鉱炉鉱滓中の TiO₂ の活量に関する研究—I)

九州工業大学

溝口 数一・工博○沢村 企好

The High Temperature Equilibrium of Titanium Dioxide and Carbon.

(Study on the activity of TiO₂ in blast furnace slags—I)

Kazuichi MIZOGUCHI and Dr. Kiyoshi SAWAMURA

1. 緒 言

高炉に砂鉄などの含チタン鉱石を使用すると炉の順調な操業ができなくなる。高炉操業を困難とする原因は、TiO₂ および還元生成物、窒化物または炭化物を含むスラグの粘性増加と炉底におけるペアーの生成であるといわれている。それゆえ TiO₂ を含むスラグについての研究は古くから行なわれ、数多くの報告がある。しかし熱力学的研究は少なく、また種々のデータにもかなりの差がある。

私達はスラグ中の TiO₂ の挙動を調べるために必要な TiO₂ の活量を求める実験を平衡圧による方法で行なうことにし、標準状態すなわち a_{TiO₂}=1 の時の平衡圧を次に示す(1)~(3)式と報告されている ΔG の値とより計算によつて求めた。その結果計算例にあげたように非常に大きな差があり、標準となる P_{CO}⁰ を計算によつて求めることができなかつた。それゆえ P_{CO}⁰ を直接測定する実験を行なったのでその結果について報告する。



$$K = a_{\text{TiC}} \cdot P_{\text{CO}}^2 / a_{\text{TiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^3 \dots\dots\dots (2)$$

$$K = P_{\text{CO}}^2 \quad (a_{\text{TiC}}=1, a_{\text{TiO}_2}=1, a_{\text{C}}=1 \text{ の時})$$

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots (3)$$

$$P_{\text{CO}} = -\Delta G / 2 \times 2.303 RT \dots\dots\dots (3')$$

計算例

$$a) \quad \Delta G = 122 \cdot 700 - 78 \cdot 46T \dots\dots\dots (\text{ELLIOTT}^1)$$

$$P_{\text{CO}} = 3 \cdot 36 \text{ atm} (1400^\circ\text{C}), 26 \cdot 0 \text{ atm} (1600^\circ\text{C})$$

$$b) \quad \Delta G = 120 \cdot 458 - 80 \cdot 515T \dots\dots\dots$$

(KUBASCHEWSKI²)

$$P_{\text{CO}} = 8 \cdot 51 \text{ atm} (1400^\circ\text{C}), 39 \cdot 7 \text{ atm} (1600^\circ\text{C})$$

2. 実験装置

装置の概略を Fig. 1 に示す。外側を耐熱鋼 (Cr 25%, Ni 20% オーステナイト) 鋼で作成し、内部に Mo 抵抗炉を入れ炉内の全圧を測れるようにした。圧力の測定はブルドン管とストレインゲージを組み合わせた圧力変換器とインジケータにて行ない、0.01 atm の圧力変動を測定できるようにしている。温度調節は黒鉛ルツボの底部に挿入した熱電対と自動温度調節器とによつて、電源