

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、鉍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・ニッケル鉄鉍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鉍石では 67% および 0.09%、本邦神宝産鉍石では 80% および 0.35% であり、その Fe 実収率は両鉍石それぞれ 94% および 90% であつた。しかしさらに Ni 品位の低い溢流鉍を得るためには、送風空气中に O<sub>2</sub> ガスを富化し Cl<sub>2</sub> ガス量の増大を計るか、または鉍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 O<sub>2</sub> 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。したがつて含クロム・ニッケル鉄鉍石のような酸化度あるいは結晶度の低い鉄鉍物を多く含む鉍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鉍物にすることが重要である。

本研究の遂行にあつて、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] 住友鉍山 藤重晴昭

1. Cl<sub>2</sub> 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 Cl<sub>2</sub> 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. Cl<sub>2</sub> 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、また鉍石中の Ni 鉍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 Cl<sub>2</sub> ガスの理論消費量に対して、実験に使用した Cl<sub>2</sub> ガス量はかなり高くなる。したがつて未反応の Cl<sub>2</sub> ガスも多いものと考えられるので実操作の場合には、Cl<sub>2</sub> ガスの効果的な利用ならびに経済的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 鉍 180 min の焙焼で 3.06% 酸素富化の場合は 1.65% であり、L-G 鉍ではそれぞれ 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 鉍 8.51 および 6.40%, L-G 鉍 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鉍石粒度にするか、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) 鉍滓中の TiO<sub>2</sub> と C との平衡について

(溶鉍炉鉍滓中の TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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鉍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、TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> の挙動を調べるために必要な TiO<sub>2</sub> 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<sub>TiO<sub>2</sub></sub>=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<sub>CO</sub><sup>0</sup> を計算によつて求めることができなかつた。それゆえ P<sub>CO</sub><sup>0</sup> 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。

TiO<sub>2</sub>+3C=TiC+2CO.....(1)

K=a<sub>TiC</sub>·P<sub>CO</sub><sup>2</sup>/a<sub>TiO<sub>2</sub></sub>·a<sub>C</sub><sup>3</sup>.....(2)

K=P<sub>CO</sub><sup>2</sup> (a<sub>TiC</sub>=1, a<sub>TiO<sub>2</sub></sub>=1 a<sub>C</sub>=1 の時)

ΔG=-RT ln K.....(3)

P<sub>CO</sub>=-ΔG/2×2.303RT.....(3')

計算例

a) ΔG=122.700-78.46T.....(ELLIOTT<sup>1)</sup>)

P<sub>CO</sub>=3.36 atm(1400°C), 26.0 atm(1600°C)

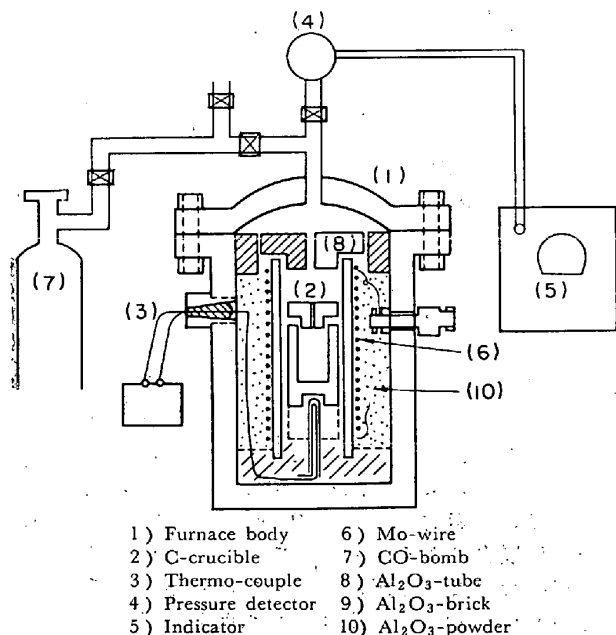
b) ΔG=120.458-80.515T.....

(KUBASCHEWSKI<sup>2)</sup>)

P<sub>CO</sub>=8.51 atm(1400°C), 39.7 atm(1600°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ー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



1) Furnace body      6) Mo-wire  
2) C-crucible      7) CO-bomb  
3) Thermo-couple    8) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tube  
4) Pressure detector 9) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-brick  
5) Indicator        10) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-powder

Fig. 1. Experimental apparatus.

回路の途中に設けた抵抗を加減して温度の変動を±5°C以内とした。

熱電対は測温誤差をさけるため途中に接点を置かず、直接調節計に繋いでいる。熱電対を取り出す部分は絶縁とガスもれを防ぐ目的で熱電対を押し込んだガラス棒の表面とプラスで作った金具の内面とを摺合せとし、さらに金具の外表面を接着剤にて固定している。熱電対は白金ロジウム 6-30%線を使用した。

なお鋼は 100°C 附近の温度でも高压の CO ガスと反応してカルボニルを生成し、高温では滲炭される。そのため炉内ガス中にカルボニルが含まれ、長時間の使用で炉体の破損ということが懸念される。それで予備実験としてガス中のカルボニルの検出を行なったのであるが、実験の結果カルボニルの生成は認められず、またオーステナイト鋼は CO ガスに対して強い耐食性を持っていることがわかったので、容器内面の防食処理は行なわなかった。

### 3. 実験方法

試料の TiO<sub>2</sub> は市販の特級試薬を乾燥、粉碎したものをを用いた。(1)式の平衡圧を測定するために TiO<sub>2</sub> に相当量の TiC, C (黒鉛) を加えたのちよく混合した試料を黒鉛ルツボに入れ、これを炉内に装入した。試料装入後、炉内のガスは CO ガスにて置換し、さらに所定温度で平衡圧に近い圧力としたのち、炉内のガス圧の変化を測定した。

ガス変換は装置の都合上、炉内を強く負圧とすることができなかつたので炉内のガスを 1/3~1/5 にうすめる操作を低温から高温にかけて 10 回以上行ない炉内の空気と耐火物および試料より出てくる不純ガスを十分除去するように注意した。CO ガスはボンベより取り出したもので純度 99.5% である。

### 4. 実験結果および考察

実験結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より求めた平衡圧 P<sub>CO</sub> と温度との関係を Fig. 3 に、log P<sub>CO</sub> と 1/T°K

との関係を Fig. 4 に示す。図中の (a), (b) は上述の ELLIOTT, KUBASCHEWSKI の ΔG より求めたものである。

P<sub>CO</sub> の値は測定圧をそのまま用いた。それは本実験では耐火物と試料の蒸気圧は測定圧に比べて無視できるだけ小さく、また fugacity coefficient (φ) は 1600°C, 50 atm 以下では φ=1.00 となり補正する必要がないからである。

Fig. 4 より求めた ΔG と 1550°C での P<sub>CO</sub> の値は

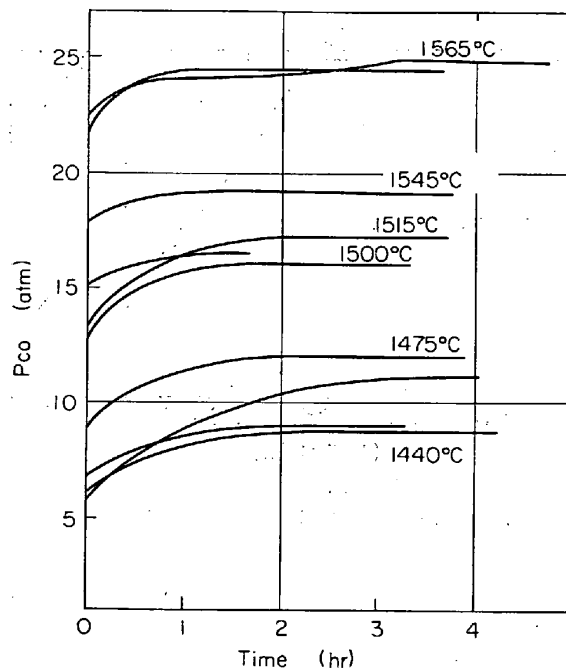


Fig. 2. Pressure against time curves for TiO<sub>2</sub>+TiC+C.

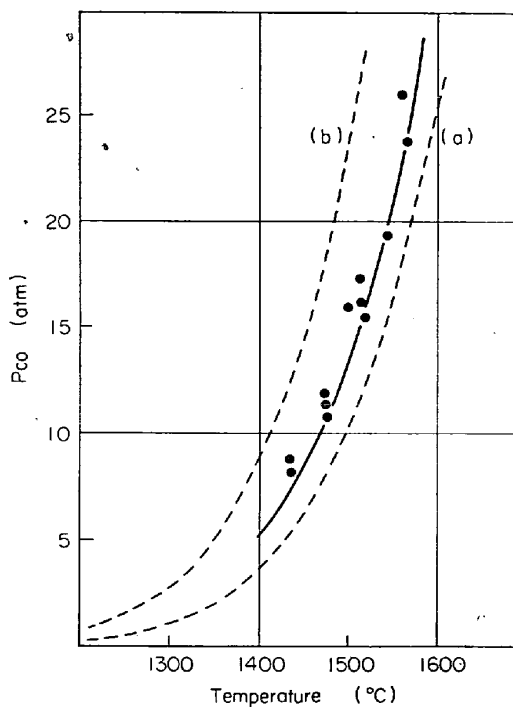


Fig. 3. Relationship P<sub>CO</sub> against T °C for reaction TiO<sub>2</sub>+3C=TiC+2CO.

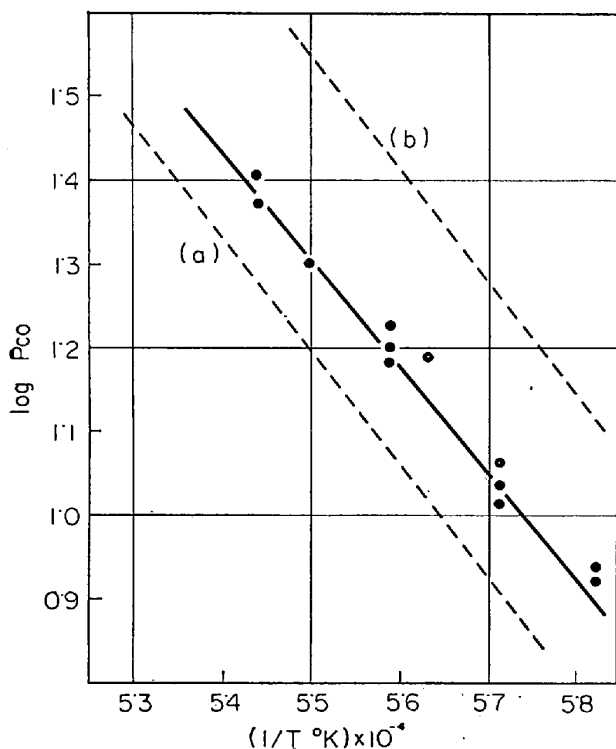
622.381.1:669.094.1  
:539.217.1

Fig. 4. Relationship  $\log P_{CO}$  against  $1/T$  °K for reaction  $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$ .

次のようになる。

$$\Delta G = 115,080 - 75 \cdot 25T \quad P_{CO} = 21 \cdot 2 \text{ atm (1550}^\circ\text{C)}$$

求められた値について、平衡圧によつて活量を求める場合、標準となるべき値であり、また本実験では(1)式反応の右向きの反応のみについて得られた結果であるので今後さらに詳しく検討を加えていく必要があると考えられる。

### 5. 結 言

高炉内での  $TiO_2$  と C との反応は  $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$  で示されるので、この反応の平衡圧を直接測定する実験を行なつた。

実験結果を示すと次のとおりである。

$$\Delta G = 115,080 - 75 \cdot 25T$$

$$P_{CO} = 8 \cdot 42 \text{ atm (1450}^\circ\text{C)}, 21 \cdot 2 \text{ atm (1550}^\circ\text{C)}$$

### 文 献

- 1) Standard Free Energies of Formation of Compounds at Steelmaking Temperatures (By ELLIOTT, GLEISER, RAMAKRISHNA)
- 2) Metallurgical Thermodynamics (By O. KUBASCHEWSKI)

## (23) 水素還元した鉄鉱石の細孔分布

八幡製鉄東京研究所

理博 近藤 真一・原 行明

○須賀田正泰・土屋 勝

Pore-Size Distribution in Reduced Iron Ore with Hydrogen

Dr. Sin-ichi KONDO, Yukiaki HARA

Masayasu SUGATA and Masaru TUTIYA

### 1. 結 言

鉄鉱石の還元反応機構を解明する場合に、還元された鉄鉱石の見かけ密度、比表面積、細孔分布など物性の測定値が参考になるが、ここに水素還元した粉鉱石とペレットについての細孔分布を水銀圧入法により測定した結果を報告する。このような試みはすでに、高温度域(600~870°C)での水素還元について BOGDANDY, et al<sup>1)</sup>が、また一酸化炭素による 900°C での還元について徳田、松下<sup>2)</sup>が行なっているが、本研究では水素還元で還元温度域を 450~1200°C に広げ、また前二者が相当半径の測定範囲が 0.1 μ 以上であるのを、水銀への加圧力を高め (1000 kg-G/cm<sup>2</sup>) 0.01 μ まで測定した。

### 2. 実 験

測定に使用した還元鉄鉱石は、粉鉱石については60~80 Tyler mesh に粉砕篩分したヘマタイト系のブラジル鉄鉱石とマグネタイト系のスエーデン鉄鉱石、約 2.5 g を内径 3.4 cm の石英管固定層反応器により種々の温度で水素還元したもの(ガス流量 20 Nl/min)、ペレットについては 200 Tyler mesh 以下に粉砕したブラジル鉄鉱石から水造粒(皿型ペレタイザー使用)して、1300°C で 1hr 焼成したペレットを 550°C で水素-水混合ガスによりマグネタイトまで予備還元したもの1個を種々の温度下で熱天秤により水素還元したものである(ガス流量 2 Nl/min)。一部予備還元しないヘマタイトペレットを直接水素還元したものについても測定した。還元前のペレットの気孔率は約 21% で、予備還元したマグネタイトペレットでは約 28% であつた。なお上の焼成条件では気孔はすべて開気孔であつた。

測定装置と方法は通常の水銀ポロシメーター<sup>2)</sup>と同じであるので詳細説明は省略するが、デイトメーターには長さ 130 mm、内径 2 mm φ の毛細管に 0.05 mm φ の Pt-Ir 線を張つて使用した。水銀の圧入には 100 kg-G/cm<sup>2</sup> 以下では N<sub>2</sub> ポンプのガス圧を利用し、100~1000 kg-G/cm<sup>2</sup> では手動の油圧ポンプによつた。相当細孔半径の算出も文献<sup>2)</sup>に準じ、次式で  $\sigma$ 、 $\theta$  に常温下の値として、それぞれ 480 dyne/cm<sup>2</sup>、140° を代入した  $r = 7.5 \times P^{-1}$  によつた。  $r$  [μ],  $P$  [kg/cm<sup>2</sup>] 単位。

$$r = -2 \sigma \cos \theta \cdot P^{-1}$$

$r$  : 相当細孔半径  $\sigma$  : 水銀の表面張力

$\theta$  : 水銀と試料の接触角  $P$  : 印加圧力

ただし試料への最初の水銀の注入を真空吸引後、常圧下に戻すことによつて行なつたので、上の関係から 7.5 μ 以上の細孔は測定していない。したがつて細孔の測定範囲は 0.01 μ から 7.5 μ である。

### 3. 測定結果と考察

Fig. 1 と Fig. 2 にブラジル鉄鉱石とスエーデン鉄鉱石の選