

普通の場合に近づく。

(4) Mn の還元度は塩基度 0.1, 0.2, 0.3 とともに 5% 以下である。

(5) Fe の還元率は塩基度 0.1 で 87% であるが塩基度が少し高いと上昇する。

(6) 組織は低塩基度のものはセメンタイトとパーライトのものが多く、高くなるにつれ普通鉄の組織に近づく。

(32) 混合ガス(天然ガス+CO₂)による鉄鉱石の還元について

(天然ガスによる鉄鉱石の還元について—Ⅲ)

秋田大学鉱山学部

佐藤良蔵・○田口 昇

Reduction of Iron Ores by a Reformed Mixed Gas (Natural Gas + Carbon Dioxide)

(Reduction of iron ores by a reformed natural gas—Ⅲ)

Ryōzō Satō, and Noboru Taguchi.

I. 緒 言

前報告¹⁾で、天然ガスによる鉄鉱石の還元過程を研究したが、天然ガス中の炭化水素の分解と鉄鉱石の還元との間に、相互関係の存在が確認された。すなわち、鉄鉱石の還元過程の状態が、炭化水素の分解反応に触媒作用を果し、この点に立つと、主目的である鉄鉱石の迅速還元を充分可能ならしめる筈である。一方、最近の直接製鉄技術の進歩に関する多くの紹介により、本邦の未利用資源開発上、本研究の重要なことも言をまたない。

本報告では、これまでの各種酸化鉄の還元過程に関する試験結果を、さらに実際作業面への発展を企てるに必要な試験を追加するとともに、天然ガスの変成様式を知るための予備変成行程に関する試験を行ない、過去の還元試験の結果と比較した経過について取上げた。

II. 実 験 要 領

試料の酸化鉄および天然ガスの組成はいずれも前報と同じで、鉱石中の砂鉄にはさらに産地別のものも加えた。その鉄分、TiO₂% を示すとつぎのごとくである。

北日本砂鉄試料

T.Fe% 61.12 Fe²⁺% 26.03 TiO₂% 8.84

北海道砂鉄試料

T.Fe% 57.23 Fe²⁺% 21.55 TiO₂% 7.98

東北開発砂鉄試料

T.Fe% 60.13 Fe²⁺% 30.41 TiO₂% 10.37

変成装置は 25 mm 径の磁性反応管をニクロム線抵抗電気炉内に挿入し、管内に鉄球、粒状鉄鉱石、砂鉄団鉱(石灰を添加したもの)などを充填したもので、保持温度、充填物、ガス流量その組成など、変成効率に影響すると考えられる各種因子について測定を行なった。

反応室内の充填例はつぎのごとくである。

ベアリング用鉄球: 80 mm (前後)

砂鉄団鉱小塊層厚: 230 mm

反応室内の温度分布は小塊層で、中心位置温度に対し 80~100°C の温度範囲にあつた。生ガスによる還元時にはガス中の O₂ のみを除去し、変成試験時は生ガスに炭酸ガスを所要の率に混合する。変成前後の炭酸ガス量の測定から変成率を求め、一方反応管前後の流量計の読みをも参考とした。また炭酸ガス量はオルザートガス分析装置で測定し、随時吸収 U 字管の増量による比較補正を行なった。また還元率の比較を容易にするため、還元温度に 800, 850°C を採り、保持時間を 60mn とした。

還元状態は化学分析により、還元率を算出するとともに、ガス経路中の流量計の変化およびガス組成の測定を行なって、反応の進行状態を調べた。

III. 実 験 結 果

測定結果から、還元経路は前報とほとんど同様のものが得られ、各鉱石別においても、試料の状態に応じた反応の進行状況が観察された。

A. 生ガスの直送還元: 試料を砂鉄とした場合の送入ガス量、試料重量の変化に対する還元状態を表示すると Table 1 のごとくである。

結果からすれば、天然ガスによる還元はこれまでの CO ガスに較べると、反応がいちじるしく進み、ガス流速を増す意味のほかは、ガス送入量の増加にともなう還元反応の進行はほとんど目立たない。とくに還元温度が高いと、ガス送入量は臨界量に近いもので充分目的を達し得ることが示された。同時に並行した砂鉄団鉱による還元試験結果に示された天然ガス使用量からの効率も、この結果を裏書きし、還元率増加の傾向はガス流量の加減依存よりも、還元時間の規定がいちじるしく効果のあることを示している。

B. 炭酸ガス添加による生ガスの変成: 本実験の変成ガス生成については、生ガスによる還元過程で認められた炭化水素の分解と、酸化鉄の還元進行との相互関連性の存在に基づき、鉄鉱石の仲介を利用する様式を採った。この様式にしたがい変成に影響をおよぼす主要因子

Table 1.

Sample: Iron sand (100~150 mesh)				Gas amount: 50 cc/mn.									
Reduction temperature(°C)		800			850			900			950		
State of reduction (%)		M. Fe	Fe ²⁺	R	M. Fe	Fe ²⁺	R	M. Fe	Fe ²⁺	R	M. Fe	Fe ²⁺	R
Sample weight(g)	2.0	89.3	10.7	92.9	93.1	6.9	96.4	96.0	4.0	97.3	98.0	2.0	98.6
	3.0	88.6	11.4	91.5	91.0	9.0	94.0	94.0	6.0	96.0	97.0	3.0	98.0
	4.0	84.2	15.8	89.5	90.0	10.0	93.3	93.0	7.0	95.3	96.1	3.9	97.4
	5.0	—	—	—	73.0	27.0	82.0	86.5	13.5	91.0	95.0	5.0	96.7
Sample: Iron sand (100~150 mesh)				Gas amount: 22 cc/mn.									
3.0								90.6			9.4		
								93.7			94.8		
								5.2			96.5		

として、充填酸化鉄の種類、その充填状態、変成温度、変成前の混合ガス組成、同ガスの送入口量の変化等をいろいろ組合せて試験した。それらの結果中、上例に示した充填様式を使用した場合の変成状況をFig. 1に示す。

同図から混合ガス中の炭酸ガス量を増加させると、変成率が增大し、50%をこすとこの増加が停滞して変成ガス中の炭酸ガスが目立つようになる。送入ガス量の影響は本例では、ガス流量 30cc/mn のときよりも、50, 70 cc/mn と増量した場合が変成率の向上を示し、さらに送入量を増加させて始めて変成率の低下の傾向を示す結果を得ている。また変成内容を変更すると、この傾向もずれるので、それぞれの状態を変更して、個々の主要因子の影響をも追究した。

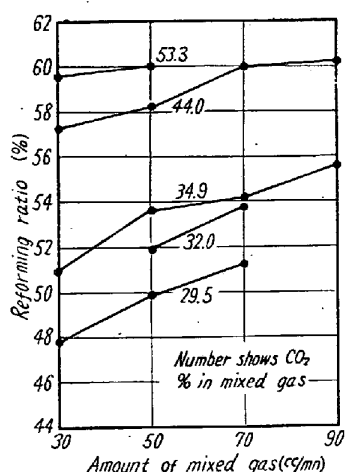


Fig. 1. Relationship between reforming ratio and amount of mixed gas when type C was used.

C. 各種ガスによる還元試験：上述の結果から、還元生成鉄を触媒として、天然ガスに炭酸ガスを混合して炭化水素の変成を充分行ない得ることを確認し、しかも変成行程の調節で、種々の組成のガス形成が可能なので、それぞれの調節で得られた還元ガスで鉄鉱石の還元を行なった。

測定結果例を示すと Table 2 のごとくである。

本結果の場合、一定の還元温度に一定時間保持するとき、混合比が 1:1 の場合還元状態が最良で、炭酸ガス含有率がこれより増減すると、その分に応じて還元率が低下して行く傾向を示している。また混合ガスの変成後

Table 2.

Sample: Ferric oxide 1.0 g, Reducing temp.: 800°C, Reducing time: 60 mn, Amount of mixed gas: 50 cc/mn

Sign	CO ₂ % of mixed gas	CO ₂ % of reform. gas	M. Fe%	Fe ²⁺ %	R %
S-11	48.8	18.5	86.3	13.7	90.7
S-13	50.7	17.8	88.0	12.0	92.0
S-16	57.2	19.7	86.5	11.7	90.4
S-17	60.0	19.8	80.3	19.1	86.7

の還元力は生ガスよりむしろ強力で、CO ガスのみに比較して還元能力が数倍に相当し、水素のみの場合に近く高温で見られる水素の場合の還元速度の低下は認められなかった。もちろん還元生成物にはこれまでの析出炭素が含まれて来ない。これらの成果を考察すると、難還元物とされている磁鉄鉱系の鉱石還元には、変成ガスがきわめて強力な還元剤と思われる。この点の検討に資するため CO, H₂ およびその混合ガスなどによる同様の還元試験も合せて行ない、この間の関係を追究した。

IV. 結 言

以上の実験結果を整理するとつぎのごとく要約される。

1. 天然ガスによる鉄鉱石の還元過程では、炭化水素の分解に還元生成物が解媒作用を果す結果にもとずき、ガス変成並びに変成ガスによる還元試験を行なった。

2. 還元生成鉄中を天然ガスと炭酸ガスとの混合物を通過させると、水素と一酸化炭素を主要成分とするガスに変成され、その変成率を温度、酸化鉄の種類、ガス流速およびガス混合比などについて試験した。

3. 生成鉄の長時間使用に当つては、変成温度が 950°C より 900°C, 850°C の方が変成率が高く、混合比は 1:1 のときもつとも高く、これからずれるにしたがつて低下の傾向を示した。

4. 上述の変成ガスによる還元試験の結果、ほかの還元ガスによる場合と比較して強力な還元能力が示され、とくに磁鉄鉱の還元には優れた還元結果を示した。

文 献

- 1) 佐藤良蔵, 田畑農夫: 鉄と鋼, 41 (1955) 1, 5~11
 " " 41 (1955) 11, 1149~1155

(33) CO+H₂ 混合ガスによる鉄鉱石の還元

(鉄鉱石の被還元性について—Ⅲ)

富士製鉄広畑製鉄所

○神原健二郎・藤田 慶喜

Reduction of Iron Ores by CO+H₂ Mixed Gas.

(Study on the reducibility of iron ores—Ⅲ)

Kenjiro Kambara, and Keiki Fujita.

I. 緒 言

近年水蒸気を熱風中に添加し炉の生産能力の向上をはかるいわゆる調湿操業が検討,あるいは採用普及されている。この場合熱風中に含まれる水蒸気は灼熱コークスに接し $C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2$ あるいは $C+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+2H_2$ のごとき反応を生起し分解することが考えられる。

この分解 H₂ ガスが高炉内部で鉄鉱石の還元にどのような影響を考えるかを調べる基礎的実験を試みた。

II. 実験装置および方法

1) 試料

実験試料は Dungun hematite, Larap magnetite を 4~5mesh に粉砕し, そのうち 5g をシリカボートにせ還元炉内に挿入した。Table 1 に鉄鉱石化学組成を示す。

Table 1. Chemical composition of iron ore used (%).

	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	Oxygen combined with FeO, Fe ₂ O ₃
Dungun hematite	64.17	4.45	86.79	0.32	1.3536
Larap Magnetite	56.75	35.78	41.37	5.36	1.0198

2) 実験条件

実験条件を還元温度, ガス組成の2つの要因に分け, 還元温度としては, 500°C, 900°C, またガス組成とし

ては, H₂ ガス濃度が 0%, 5%, 10% の場合について行なった。ガス流量は CO+H₂=200cc/mn に保ち, 還元時間を 60mn とした。還元温度に達するまで鉱石を 300°C/h の温度勾配で N₂ 気流中に保ち, 還元温度に達してから 30mn 保ち, 還元を開始した。また還元終了後は試料を N₂ 気流中で冷却した。

3) 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。

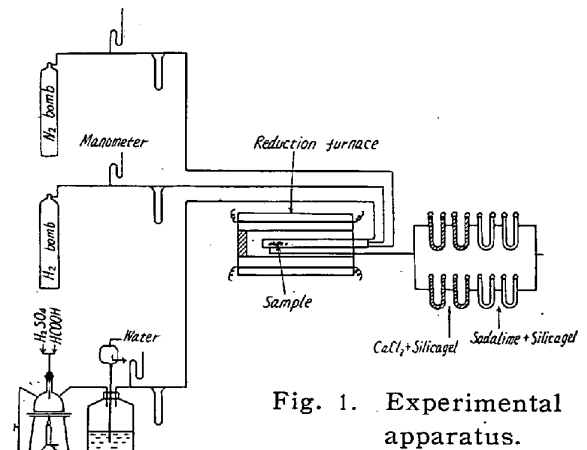


Fig. 1. Experimental apparatus.

反応管は内径 40mm の透明石英管で, 還元ガスのうち, H₂ ガスはボンベより取出し清浄し, CO ガスは蟻酸と硫酸とを反応させて得た。

鉄鉱石の還元によつて生じた H₂O および CO₂ は CaCl₂ および sodalime にて吸収して定量した。

III. 実験結果および検討

還元率は 900°C の場合は還元後のガス中に含まれる H₂O および CO₂ の量より求めたが, 500°C の場合は炭素析出を考慮して 15, 30, 45, 60mn だけ還元した試料についておのおの化学分析を行なつて算出した。

1) 900°C における場合

Fig. 2 に 900°C における還元曲線を示す。

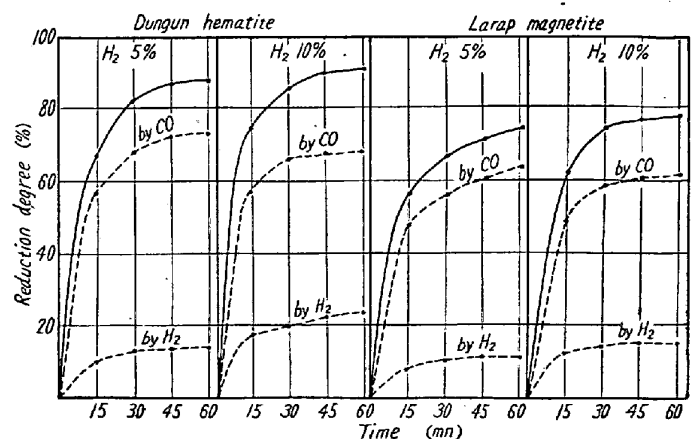


Fig. 2. Reduction curves of iron ores by using CO+H₂ at 900°C.