

論 文

天然ガスによる鉄鉱石の還元について*

(Reformed Natural Gas による還元)

田畑 農夫**・佐藤 良蔵**

REDUCTION OF IRON ORES BY REFORMED NATURAL GAS

Nohu Tabata and Ryozo Sato

Synopsis:

The authors investigated on the reduction process of several sorts of iron ores by the reformed natural gas. The results obtained were as follows:

In general, the reducing action of natural gas, was weak, but it was found that, when it was decomposed, the reduction became strong. This strong reducing action would be given by hydrogen formed by the decomposition of hydrocarbon in the gas. The action of carbon monoxide in natural gas appeared similarly in the case of pure CO. At lower temperature, reduction of bog iron ore and hematite was proceeded more rapidly than that of magnetite, while at higher temperature, the magnetite was most rapidly reduced than others.

The degree of reduction at the constant temperature (=700°C) was greater, when the flow rate of gas was more increased. Further investigation for reduction of iron ores by the reformed natural gas would be required not only for chemical composition but also for mineral construction of the ore.

I. 緒 言

鉄鉱石の還元における還元剤には固体、気体等種々あり、それ等の還元試験の報告は頗る多い。その中で炭化水素を主要成分とするガスについては、メタン等が弱力であることから実用性の乏しいものとされている。然し最近国内にあつては未利用資源開発の点から天然ガスが注目され、地方的産業上の要求もあるので、この天然ガスを利用して鉄鉱石の還元剤とする場合における諸種の問題解決の資料を得るため、基礎実験として、まず reformed natural gas による還元状況を調べ、その反応過程を中心とした考察を述べる。

II. 鉄鉱石試料及び使用還元ガス

使用鉄鉱石及び還元ガスの化学成分を Table 1. に示す。提供試料は酸化第二鉄を標準とするため人工薬品を、砂鉄は秋田県由利郡西目産の精鉄、又沼鉄鉄は秋田県由利郡鳥海山麓産のものを、何れも粒度を 60~100 mesh とし、110~140°C に 3~5 時間加熱乾燥して試料とした。

還元ガスは reformed gas をポンペに圧入し、更に洗滌して使用した。表中洗滌前の組成はポンペ中のガスの組成を示す。

Table 1. Chemical compositions of iron ores and the reducing gas.

Kinds	T.Fe	Fe+2	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	C.W.
	%	%	%	%	%	%	%
Ferric Oxide	68.98	—	—	—	—	—	—
Nishime-Iron Sand	56.66	20.23	2.83	—	0.45	11.55	—
Chokai-Bog Iron Ore	57.26	0.12	11.38	1.33	—	—	15.23

	CH ₄	C ₂ H ₆	CmHn	CO ₂	O ₂	CO	Sp.gr.	H-Cal
	%	%	%	%	%	%		
Before cleaning	84.22	10.01	2.73	0.40	0.20	0.20	0.64	9804
After cleaning	86.71	10.25	2.71	0.0	0.0	0.33	—	—

実験装置とその操作:

実験装置の主要部を Fig. 1 に示す。その各部は次の

* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて講演

** 秋田大学鉱山学部

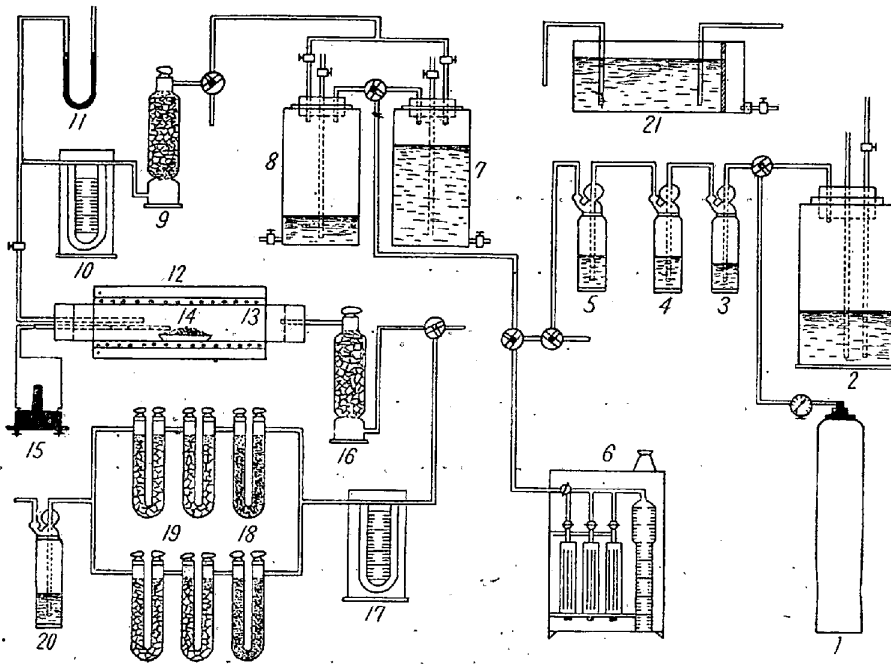


Fig. 1. Apparatus for the experiment

如くである。

1. ガスポンペ
2. ガス貯槽 (容量 20 l)
- 3~5. 洗滌装置 (CO₂, O₂, H₂O の除去)
6. オルザートガス分析装置
- 7~8. ガス貯槽 (容量各 5 l)
9. 乾燥塔
10. 流量計
11. 圧力計
12. 加熱用電気炉
13. 石英反応管
14. 試料ポート
15. 白金・白金ロジウム温度計
16. 乾燥塔
17. 流量計
18. 乾燥塔
19. ソーダライム入 U 字管
20. 洗滌塔
21. 送水装置

先ず反応管に試料ポートを装入し、前後のキャップを水冷しておく。ガスはポンペから一度ガス貯槽に入れ、次いで洗滌装置を通じて更に各ガス貯槽に導かれる。ガス送入量は各コックにより調節し、又必要時にはオルザート分析装置によつてガス組成を検した。

反応管中の空気をガスで置換してから加熱を始め、所要温度まではほぼ一定の加熱速度とし、所要温度には60分間保持した。温度調節はオートランス及び可変抵抗器によつて行い、所要温度範囲を $\pm 6^\circ\text{C}$ に保つた。生成ガス中の CO₂ は U 字管を秤量して求めた。温度とガス流量は 5 分毎に記録し、U 字管の秤量は 10 分毎に行

つた。流量計の読みは CO-CO₂ による補正值である。

測定終了後、ガスを通じながら可及的迅速に冷却し、冷却後ポートを引出してその状態を見た上直ちに鉄分の分析を行い、T.Fe, Fe⁺², Fe 及び Fe⁺³% を求め、これから還元率を計算した。

試料重量は酸化第二鉄は 1.0g, 沼鉄鉱及び砂鉄は 1.5g とした。ガス送入量は実験—I では 50cc/min, 保持温度は 600, 700, 800, 900°C 又送入ガス量の変化による反応への影響を知るための実験—II では、保持温度を 700°C とし、送入ガス量を更に 75, 100cc/min とした。

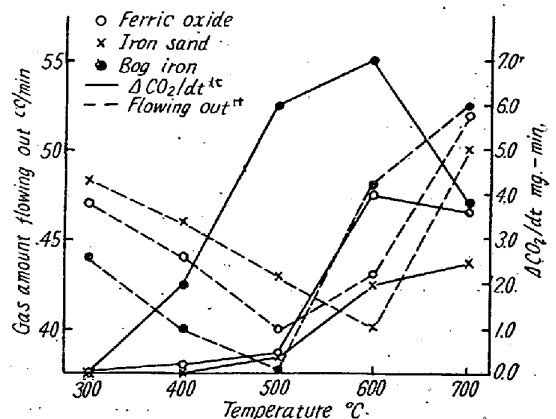
III. 実験結果及び考察

A. 実験—I

各実験の測定結果は Table 2 の如くである。これより各鉱石はいずれも加熱温度の上昇により、300~650°C の範囲で CO₂ の発生と流出ガス量の減少を示し、炭素析出反応の進行が見られ、次いで還元反応の進行及び流出ガス量の増加に示されるガスの分解反応過程が見られる。これらの反応の進行状態は試料の状態によつて相異り、而も夫々相互関係のあることを示す。従つて反応過程の考察を便ならしめるため、鉱石別及びそれらの比較の 2 点から取上げることをする。

B. 析出反応について

析出反応の進行過程を Fig. 2 に示す。即ち、沼鉄鉱

Fig. 2. Change of gas amount and $\Delta\text{CO}_2/\text{dt}$ at various temperatures.

が最も低温度で始まり、500°C 付近で極大になり、600°C をこえると殆んど反応を示さない。酸化第二鉄は沼鉄鉱よりやや高温側にずれる程度で、砂鉄になると両者に較べ、反応の進行は最も小さく、極大も600°C に移る。このCO分解反応について著者の一人は詳細な検討を行い、その結果を既に報告しているが、この実験結果も全く同じ傾向が得られ、天然ガス中のCOの挙動はCOのみの場合に等しいと考えられる。

C. 還元過程について

実験の主目的は各鉱石と天然ガスの組合せにおける還元過程を知ることであるが、一般にガス反応は単に鉱質のみならず、粒度、分布状態、還元温度、ガスの流量、圧力、流速等の諸条件に左右されるので、先ず鉱石種類の相異を明らかにするため、他の条件を相対的に同一とした。各鉱石別に温度と還元結果との関係を図示すると Fig. 3~5 の如くである。

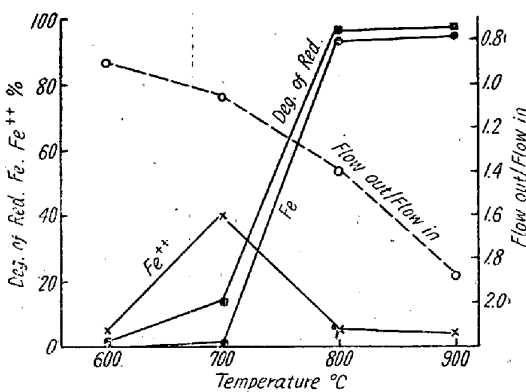


Fig. 3 Reduction process and change of gas amount for ferric oxide.

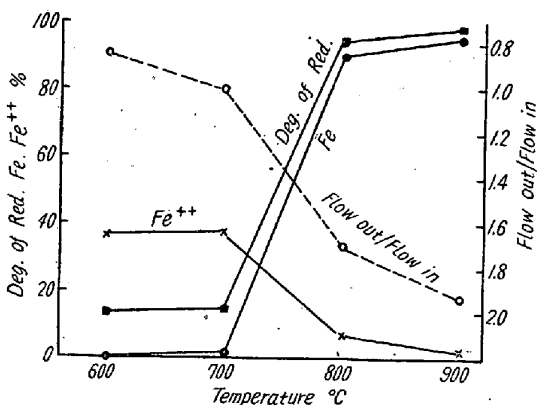


Fig. 4. Reduction process and change of gas amount for iron sand.

即ち、沼鉄鉱及び酸化第二鉄においては600°C及び700°CまでにFe³⁺→Fe²⁺の反応が迅速に進むが、砂鉄では還元率の変化に示される様に、Fe²⁺→Fe反応の困難なことがわかる。しかし更に温度を上昇すると、還

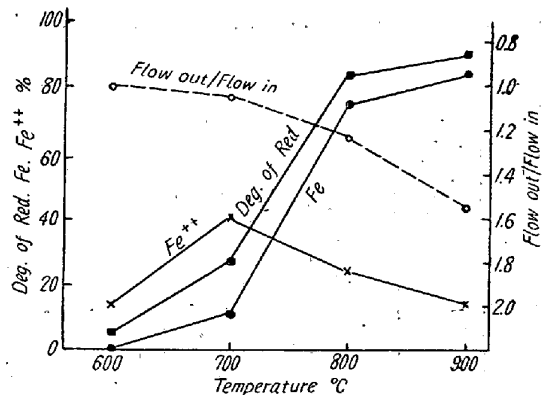


Fig. 5 Reduction process and change of gas amount for bog iron ore.

元反応は急速に進行し、一方流出ガス量も急激に大きくなる。特に注目されることは還元率と流出ガス量の変化が相互関係を示すことで、酸化第二鉄では800°Cで95~96%の還元率を、又流出ガス量の変化は流入量の1.4倍、砂鉄では96%の還元率、ガスの増加率は1.7倍に達する。ただ沼鉄鉱の場合は700°Cまで比較的容易に還元されるが、更に温度が上昇し、ガスの分解反応が進行すると、却つて反応の進行度が二者に較べ緩慢となり800°Cの還元率も80%内外に止り、ガス量の変化率も最も小さい。

かかる結果の検討に資するため、更に一定温度に保持した場合のガス流出量の変化と発生CO₂量との関係を時間の経過に対応させると Fig. 6 が得られる。

即ち、600及び700°Cの場合から、沼鉄鉱、酸化第二鉄ではFe³⁺→Fe²⁺の進行状態に於いて同一の傾向を辿り、沼鉄鉱がより還元容易であることがわかる。之に対し、砂鉄ではCO₂発生量が殆んど半量に過ぎない。

然るに800°Cの場合になると、先ずガス流出量の急激な上昇が注目され、同時にCO₂発生量の減少が示される。ただ沼鉄鉱ではCO₂発生量はその減少傾向が最も小さく、ガス量変化も時間の経過に対し極めて少い。このCO₂発生量と還元率とから、ガス分解後の還元反応は、生成ガスによる率が大いことがわかる。

D. 実験—II

次に、試料鉱石を同一条件とし、還元温度を700°Cに保持してガス流速の変化に伴う影響を調べるため、ガス送入量を50cc/minに対し、75及び100cc/minに変化した。測定結果は Table. 2 に併記する。

先ず析出反応であるが、各鉱石別にその経過を図示すると Fig. 7 の如くで、各鉱石共ガス送入量を増加すると反応の進行が次第に減退し、100cc/minにおいて流出ガス量の変化は極めて少い。これに対しCO₂発生量の

Table. 2 Results observed

[T: Temperature, ΔCO_2 : CO_2 amount, F_2 : Gas Amount flowing out, R: Degree of Reduction, () ; Number of Test]

Time (min)	Ferric Oxide 1.00g Gas Amount 50 & 100 cc/min									Bog Iron 1.50g, Gas Amount 50 & 100 cc/min						
	H-6 (2)			H-7 (2)			H-8 (2)			H-9 (1)			H7F (2)			
	T °C	ΔCO_2 mg	F_2 cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	Fe cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	Fe cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	Fe cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	Fe cc/min	
10	125	0.0	48	200	0.0	50	120	0.0	50	95	0.0	50	100	0.0	100	
20	325	0.0	48	360	3.0	48	315	0.0	46	280	0.0	50	270	0.0	100	
30	430	1.0	46	470	10.5	46	430	2.5	45	405	8.0	45	460	3.5	90	
40	500	3.5	45	585	24.0	45	620	4.5	42	490	5.0	42	550	27.0	90	
50	585	27.5	42	655	42.0	48	615	41.5	42	675	34.0	39	615	77.0	100	
60	600	64.0	39	697	33.5	50	696	37.5	50	645	53.5	48	665	36.0	102	
70	601	58.0	40	703	40.6	50	756	40.3	52	735	49.0	50	678	26.5	102	
80	601	49.5	43	707	39.5	50	798	42.0	64	820	94.3	62	698	41.5	105	
90	597	40.5	43	700	33.0	50	802	39.0	62	880	47.4	70	703	33.5	105	
100	598	48.5	45	703	24.5	52	807	35.5	70	900	50.9	87	702	24.0	108	
110	604	44.0	45	705	28.0	52	807	41.5	70	905	10.5	87	705	18.5	108	
120	604	34.5	45	703	29.5	52	805	3.0	70	903	0.0	90	702	14.5	108	
130							804	0.0	70	901	0.0	94	703	11.0	108	
140							803	0.0	70	901	0.0	94				
150																
State of Reduction%	M.Fe	0.1			0.5			94.5			95.5			1.5		
	Fe ⁺²	7.2			40.0			5.5			4.5			40.5		
	Fe ⁺³	92.7			59.5			0.0			0.0			58.0		
	R	2.5			13.8			96.3			97.0			15.0		
Time (min)	Gas Amount 50, 75 & 100 cc/min									Bog Iron 1.50g, Gas Amount 50 & 100 cc/min						
	M-9 (2)			M7MF (2)			M7F (2)			B-6 (1)			B-7 (2)			
	T °C	ΔCO_2 mg	Fe cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	F_2 cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	F_2 cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	F_2 cc/min	T °C	ΔCO_2 mg	F_2 cc/min	
10	190	0.0	50	120	0.0	75	170	0.0	100	140	0.0	50	110	0.0	50	
20	350	0.0	50	325	0.0	65	380	0.5	93	311	0.0	45	301	1.4	39	
30	455	0.5	48	480	2.5	63	560	27.5	95	404	19.5	39	423	20.8	35	
40	550	4.5	42	630	16.0	74	700	15.0	102	490	65.0	35	520	68.5	39	
50	620	23.2	48	690	11.0	75	700	12.5	102	580	90.0	36	600	76.0	50	
60	686	34.1	48	700	11.5	75	700	16.0	102	596	92.0	46	670	51.0	52	
70	750	36.0	50	700	12.5	80	701	15.5	110	600	38.0	46	698	46.5	50	
80	795	24.0	52	701	10.0	83	700	10.5	120	600	44.0	46	705	33.5	50	
90	850	11.0	82	700	8.5	95	700	3.0	120	601	40.5	48	703	36.0	50	
100	905	19.0	100	700	4.0	95	700	0.0	140	600	47.5	48	702	31.0	50	
110	907	21.0	99	700	0.0	105	700	0.0	155	600	38.5	50	700	27.0	50	
120	910	6.0	96				700	0.0	170	600	35.5	50	700	20.5	52	
130	908	0.0	96										700	20.5	52	
140	908	0.0	96													
150	908	0.0	96													
State of Reduction%	M.Fe	95.0			35.5			39.5			0.2			13.0		
	Fe ⁺²	4.0			64.5			60.5			15.3			41.5		
	Fe ⁺³	0.0			0.0			0.0			84.5			45.5		
	R	97.3			57.0			59.7			5.3			26.8		

変化から還元反応が却つて進行していることが示される。反応の進行度に対する鉱質による差異は変化なく、沼鉄鉱—酸化第二鉄—砂鉄の順序で、特に砂鉄にあつては 100cc/min の場合、殆んどその進行が阻止される。

次に還元過程は Fig. 8 に示される様に、各鉱石いずれもガス送入量の増加により還元率が大きくなる。ただ還元

容易と見られた沼鉄鉱及び難還元のスダ鉄において 75cc/min の場合、還元率の進行が相当増大するにもかかわらず、100cc/min では 75cc/min の場合に較べその変化が乏しい。一方流出ガス量の増加においてもその傾向は実験—I の場合に類似しているが、増加率はガス送入量を増加すると急激に増大する。これを CO_2 発生量と併

Iron sand 1.50g								
M-6 (1)			M-7 (2)			M-8 (2)		
T °C	ΔCO ₂ mg	F ₂ cc/min	T °C	ΔCO ₂ mg	F ₂ cc/min	T °C	ΔCO ₂ mg	F ₂ cc/min
115	0.0	50	160	0.0	50	75	0.0	50
315	0.0	48	360	0.5	48	280	0.0	48
425	0.0	48	455	6.0	45	410	0.0	40
500	4.5	38	540	7.5	39	475	0.5	38
590	18.0	38	690	25.5	40	555	12.5	40
597	27.0	42	708	24.7	46	630	21.0	40
597	28.5	42	708	16.5	50	700	16.2	42
608	23.0	42	700	25.0	50	765	15.8	45
611	30.0	42	705	18.5	50	798	12.5	52
599	32.5	42	703	8.0	50	806	11.0	55
599	27.0	42	703	17.0	50	810	23.0	89
599	27.0	42	704	14.0	50	806	10.0	85
			704	10.0	50	810	0.0	85
						810	0.0	85
						810	0.0	85
	0.0			0.4			93.5	
	36.0			38.0			6.5	
	64.0			61.6			0.0	
	12.5			13.1			94.7	

Bog iron ore 1.50g, gas amount 50 & 100 cc/min								
B-8 (2)			B-9 (3)			B3F (3)		
T °C	ΔCO ₂ mg	F ₂ cc/min	T °C	ΔCO ₂ mg	F ₂ cc/min	T °C	ΔCO ₂ mg	F ₂ cc/min
110	0.0	50	95	0.0	50	100	0.0	100
290	0.0	43	310	0.0	48	380	14.0	95
440	20.5	42	435	21.0	38	510	19.0	95
515	60.0	38	550	53.1	38	650	32.5	100
595	69.5	48	650	43.0	47	705	22.5	115
					58			
665	45.5	50	735	35.0		702	15.0	115
750	55.5	66	835	43.0	90	705	18.0	115
800	43.0	66	903	65.0	88	703	3.0	135
806	51.0	62	901	2.0	77	703	0.0	135
804	38.5	62	902	0.0	77	705	0.0	135
804	23.0	62	900	0.0	77			
805	13.5	62	904	0.0	77			
804	14.5	62	903	0.0	77			
804	0.8	62	901	0.0	77			
	75.3			84.1			64.5	
	24.7			15.9			35.5	
	0.0			0.0			0.0	
	83.5			89.4			76.3	

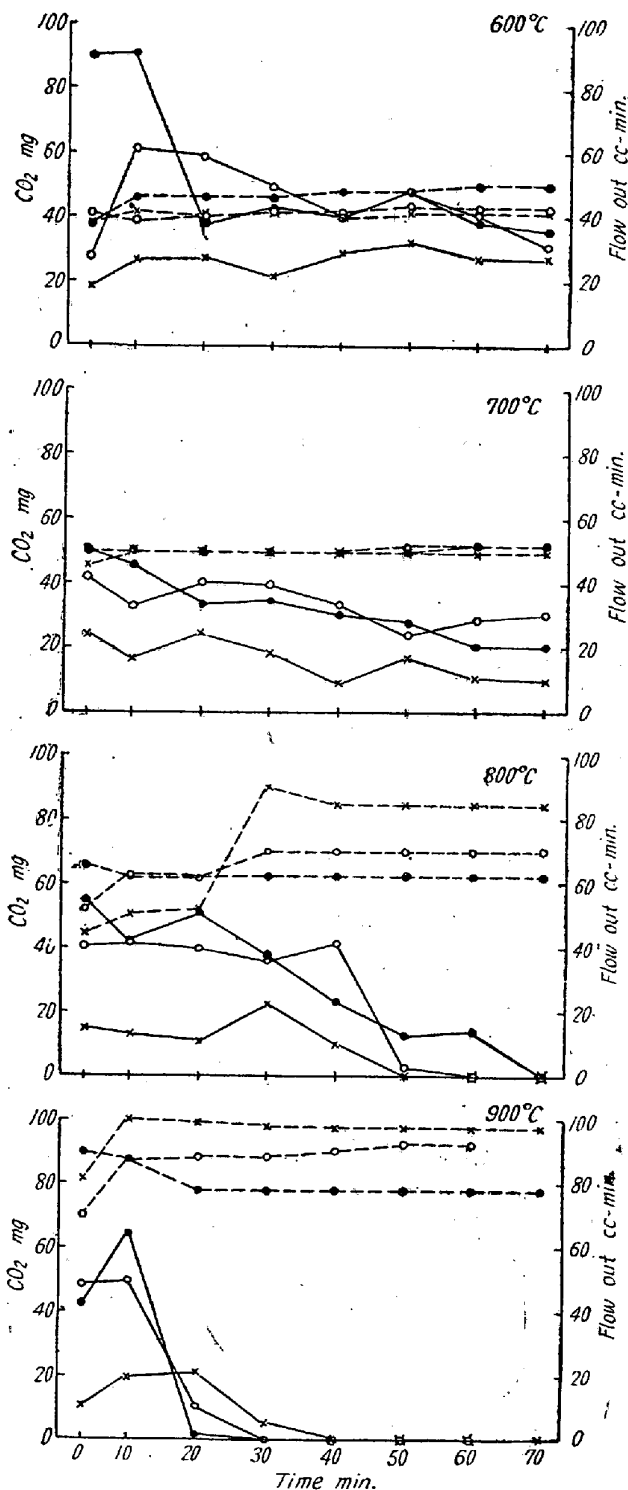


Fig. 6. Changes of CO₂ formed and of gas amount to time at desired temperatures.

○ Ferric Oxide ● Bog Iron
 × Iron Sand
 — CO₂ amount
 - - - Gas amount Flowing out

考すれば、ガスの分解反応とそれに与かる鉄酸化物の状態、及び還元の進行と分解反応の進行とが相互関係のあることが確認される。即ち、温度を700°Cの低温に保持した場合でも、ガス流量を増加し、かつガスの分解反応を促進してやると相当の還元率を得ることが可能と推考出来る。

E. 考察

以上の結果から、天然ガスを鉄酸化物の還元ガスとして使用する場合、その反応状況において次の諸点を指摘出来る。

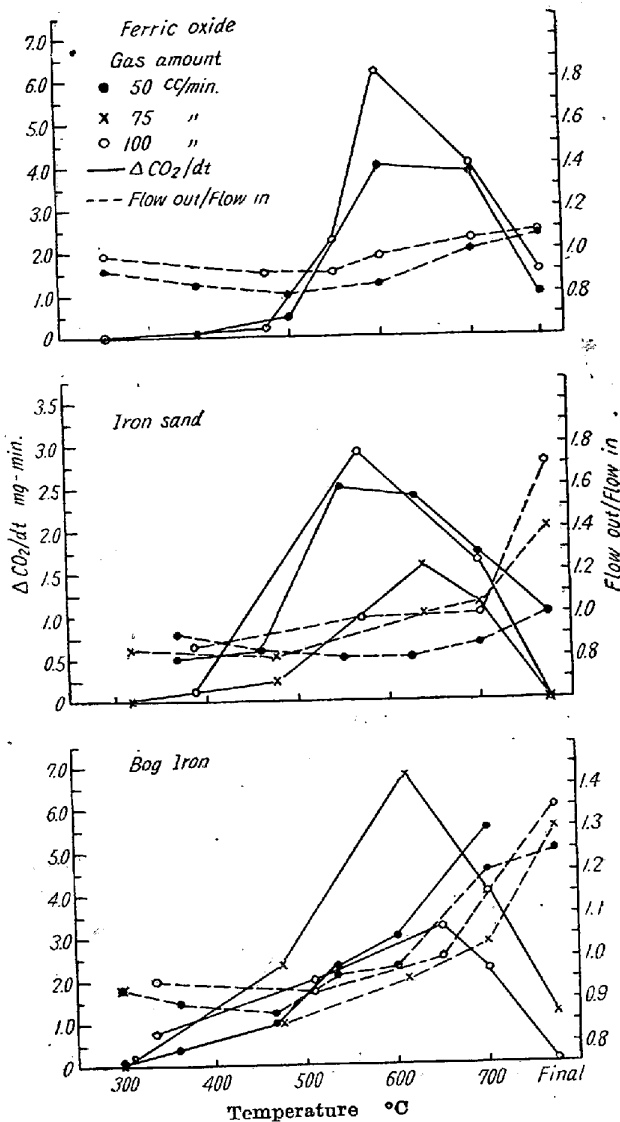


Fig. 7. Changes of gas amount and CO_2 formed at various temperatures.

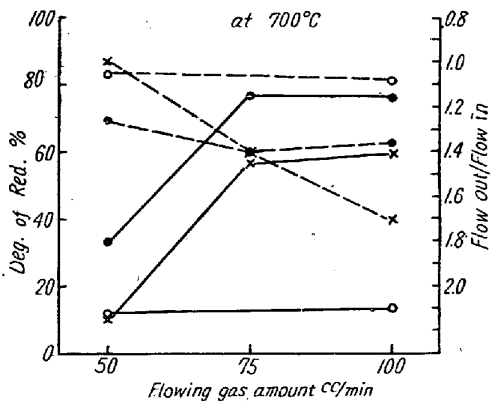


Fig. 8. The influence of flowing amount of gas for reduction process (at 700°C)

即ち、炭素析出反応は天然ガスにおいては純COの過程と同じく、これまでの諸報告と一致する。反応の進行度は沼鉄鉱—酸化第二鉄—砂鉄の順であり、反応温度も

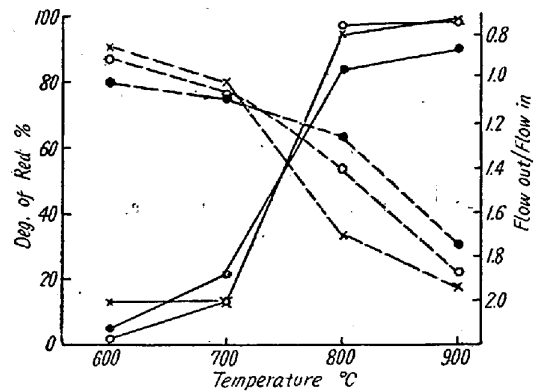
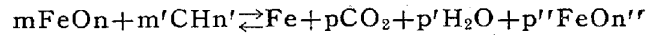


Fig. 9. The relation between degree of reduction and flow-out/flow-in of gas.

○ Ferric oxide ● Bog iron ore × Iron sand
— Degree of red. --- Flow-out/Flow-in

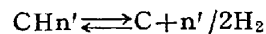
350~700°Cの範囲で、沼鉄鉱が最も低温に始まり、砂鉄が最も高温となる。又ガス送入量を増加すると、反応の進行が次第に減少し、特に砂鉄は送入量100cc/minの場合、反応の進行が殆んど認め難い結果を示した。

次に還元反応を



とすると、その進行状態は各鉱石の性質に関係し、600~700°Cでは沼鉄鉱、酸化第二鉄の順で還元が進む。これらは $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ 反応が極めてよく進行し、金属鉄の生成もこれに伴う。砂鉄の還元率の小さいことは $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ への変化が小さく、かつ金属鉄の生成も困難であるため、これを他の還元ガスの場合に比較すると、炭化水素自体の還元力は弱いといえる。

しかし温度が上昇し、ガス流出量の増加を認める様になると



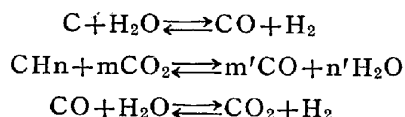
の分解反応が進行し、進行度と還元率とを比較すると Fig. 9 の様な結果となり、生成ガスが強力な還元力をもつことがわかる。700°Cと800°Cの結果の比較で知る様に、 $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ は勿論、 $Fe^{+2} \rightarrow Fe$ 反応も迅速に進行し、これを在来のCOを主体とする還元試験の結果に較べると反応速度が著しく大である。

又還元程度と発生 CO_2 量の変化との関係から、還元率の急激な増加に対し、 CO_2 量の変化が伴わず、却つて流出ガス量の変化が還元反応の進行と相互関係をもっていることが示される。流出ガス量の増加と還元率の上昇が並行していることから、結局生成ガスによる還元反応が送入ガスのそれに較べ著しい相異のあることを知りその理由の一つに分解反応で生成する水素の作用をあげ得ることが考えられる。特に砂鉄は従来還元困難な鉱石とされているが、この結果から考察すると、その迅速還

元に対して天然ガスの特異性が認められる。

かく鉄酸化物の還元天然ガスを用いる場合、主要成分の炭化水素の分解反応が最も大きい因子の一つで、分解反応前後に於いて反応速度が大きく変化する。而も実験一IIの結果に示された様に、分解反応は単に温度のみならず、試料の状態も影響するので、還元生成物がガスの分解反応に役立つことが示される。而も分解反応と鉄酸化物の還元反応とが併行する点から、天然ガスを還元剤とする場合、単に反応温度のみならず、その反応系を構成する鉄酸化物の状態が主要因子となるので、提供試料の構造や加熱時の変化等が還元反応の進行に相互関係あることを考慮すべきである。

勿論この実験条件下では、更に反応気相を構成する諸成分相互の反応も還元の進行に影響する。即ち反応条件下で



等の諸関係からその進行如何によつて反応気相の組成が決定するので、之等の検討も反応機構解明上重要なことで、更に之等による考察の複雑化が予想される。

IV. 総 括

Reformed natural gas を鉄鉱石の還元剤とする場合の各鉄石との組合せによる実験結果を、反応過程を中心として要約すれば次の如くなる。

1. 天然ガスの鉄鉱石に対する還元力は CO や H₂ ガスより比較的弱いが、成分中の炭化水素が分解されると頗る強力となり、難還元性の砂鉄も 800°C 内外において充分金属鉄に還元される。
2. 炭化水素分解前の還元は沼鉄鉱及び赤鉄鉱系が大きく、砂鉄では殆んど認められない。然し、炭化水素の分解進行と共に上記の進行順序は異り、砂鉄が最も迅速に還元され、沼鉄鉱は温度変化による還元率が不規則的になる。
3. 炭化水素の分解過程と還元との進行とは相互関係を有し、両反応の併行する場合の還元作用は極めて迅速である。
4. 送入ガス量を増加すると、各鉄石とも還元速度を増すが、その傾向は特に砂鉄が著しく、反応経過から見ると、反応時の試料状態がガス分解作用に重要な役割を果すと考えられる。
5. 炭素析出反応は CO 単一の場合と同じく、沼鉄鉱—酸化第二鉄—砂鉄の順で進行するが、送入ガス量を増加すると反応の進行が阻害される(昭和29年7月寄稿)

硼酸塩被覆によるボロン鋼の焙製†

長谷川 正義*・中村 吉之**

PREPARATION OF BORON STEEL UNDER BORATE-CONTAINING SLAG

Masayoshi Hasegawa, Dr. Eng. and Yoshiyuki Nakamura

Synopsis:

It has been early known that boron was reduced and alloyed with steel, when steel was melted under a covering borate-containing slag, and the steel was hardened. One of the authors has reported this facts. (cf. *M. Hasegawa*, "Effect of Special Elements on Iron & Steel," 1950, Tokyo; *M. Hasegawa*, *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 38, 1952, No. 7) Lately *Speight* also reported on the addition of boron to steel by the reduction of boron oxide, in detail.

Prior to this, as the authors have studied this problem, in this issue they report the preliminary experiments in laboratory and chiefly the results of industrial tests using 2-ton Héroult furnace.

The results of industrial application are as follows;

- (1) The experiments were performed in 2-ton basic electric furnace and 15 specimens of low-chromium and low-manganese cast steel were made.
- (2) 0~3kg of boric acid anhydrous (B₂O₃) was added in the final slag before tapping, and

† 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて発表 * 早稲田大学助教授, 工学博士 ** 日本鑄鋼株式会社鑄鋼課長