

この硫酸化焙焼に使用したバナジン触媒の寿命は実験室的にはほとんど半永久的であり、工業的にもさして問題は無いと考えられる。

その他の実験については続行中であるので講演の時に報告する。

## (2) 二段流動炉による砂鉄の還元について

### Study on the Reduction of Iron Sand by Double Fluidized Beds.

Minoru Tanaka, et alii.

資源技術試験所

工〇田中 稔・工 永野恭一・工 清 廉平

#### I. 緒 言

電気鉄製造の時におけるガスの発生量は鉄鉄 t 当り約 700 m<sup>3</sup> に達し一部アンモニヤ合成用原料ガスとして利用されているが、大部分のガスは無駄に放出されている。この廃ガスの組成は CO 70%, CO<sub>2</sub> 15%, H<sub>2</sub> 7% CH<sub>4</sub> 2%, 程度で熱量も比較的大で還元ガスとしても有用なものである。このガスの還元剤としての利用については F. C. Collin がロータリーキルンを使用して前処理をおこない鉄鉄 t 当りの電力原単位の低下について報告している。流動炉による還元について我々はすでにくつかの報告をおこなったが流動炉による還元の有利であることは H-iron process などによつて明らかである。ここにおいて我々は廃ガスを利用して砂鉄を予備還元する目的で流動還元炉による実験をおこなった。また砂鉄などのマグネタイトよりヘマタイトの還元性が良い点より同一炉において酸化還元をおこなう二段流動還元炉を試作して実験したので、これらの結果について報告する。

#### II. 実験概要

試料は天間林、飯岡、大畑産の鉄精鉱でこれらの化学分析値、粒度分布は Table 1 に示す。

Table 1. Chemical analysis and size distribution.

	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	T.Fe	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	
Tenmabayashi	22.41	35.62	58.03	9.94	3.84	
Ohata	20.50	32.91	53.41	8.82	11.41	
Ioka	19.69	33.75	53.44	11.22	9.63	
Mesh:	+35	35~65	65~100	100~150	150~200	-200
Tenmabayashi	1.7	28.6	45.1	18.8	2.0	3.8
Ohata	1.3	25.6	23.4	44.9	2.8	1.9
Ioka	—	0.9	3.8	34.6	32.6	28.1

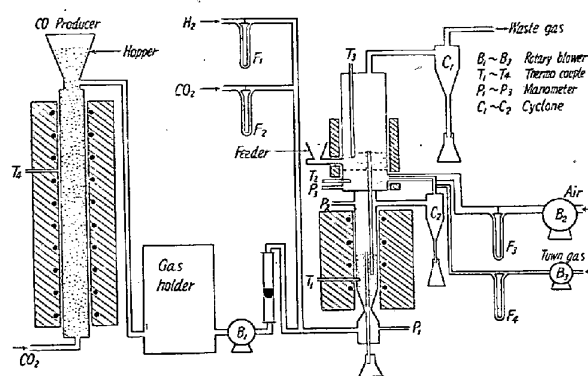


Fig. 1. Experimental apparatus.

#### (1) 実験装置および方法

実験装置は Fig. 1 に示す。CO 発生炉はステンレス製の内径 100 mm, 長さ 1250 mm の円筒中に直径約 20 mm 位の木炭をつめエレマにより 1000°C に加熱し下方より CO<sub>2</sub> を約 15 l/mn 入れ CO 90%, CO<sub>2</sub> 10% 程度のガスをつくりブロー B<sub>1</sub> により送入する。途中で H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> を発生ガス流量に応じて混合し電気炉廃ガス成分になるように調節した。流動炉は二段のステンレス製で上段は内径 200 mm, 高さ 600 mm でグレートの下は燃焼室でバーナーは切線方向についている。燃焼ガスは下段で還元を終ったガスと若干の都市ガスである。空気は 40~50% 過剰に入れ酸化反応を起さしめる。酸化した鉱石は溢流管により下段に落ちる。下段は内径 90 mm, 高さ 900 mm でグレートはなく頂角 30 度の円錐型である。実験方法としてはまず下段のみを使用して砂鉄 1 kg をバッチ試験して還元速度を求めこれにもとづいて連続還元試験をおこなった。分析試料は温度、圧力、給鉱が定常状態になつて一定時間経過後溢流鉱、飛び出し鉱を採取しアルコール中に保存した。分析方法は JIS による方法が Fe<sup>++</sup> の分析値に誤差を生ずるために中止し昇汞一沃度アルコール法によつて分析した。また還元鉱の再酸化についても実験した。

#### (2) バッチ試験

この結果は Fig. 2 に示す。還元ガスは CO 76%, CO<sub>2</sub> 16.4%, H<sub>2</sub> 7.6% である。850°C, 900°C で還元

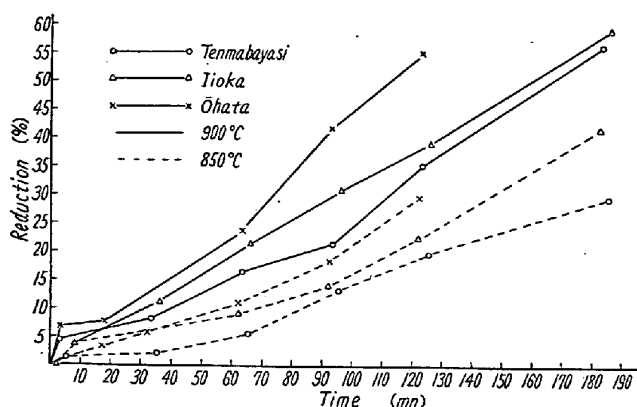


Fig. 2. Relation between reduction and time (Batch test)

したが各砂鉄は大体直線的に還元が進行し 900°C の還元速度はほぼ 850°C の時の2倍程度であり、還元速度の大的ものは大畑で飯岡、天間林の順であった。

(3) 連続還元試験

この結果は Table 2 に示す。バッチ試験の時の約2倍程度の滞留時間においてほぼ近い還元率をえた。L<sub>f2</sub>を高くしたのは炉の形より流動が激しいためであり、したがって C<sub>2</sub> は多く粒度分布は溢流鉱と大体同じであった。燃焼空気量は 40~50% 過剰にしたので上段ベッドの酸化度は原鉱石より 6~10% 高い。

(4) 再酸化実験

この結果は Fig. 3, 4 に示す。試料は天間林の還元

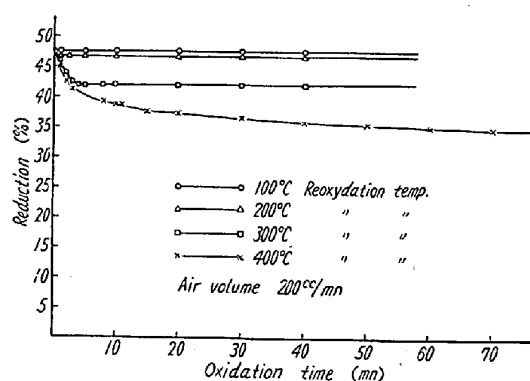


Fig. 3. Reoxidation test of reduced iron sand (Tenmabayashi) by a thermo-balance.

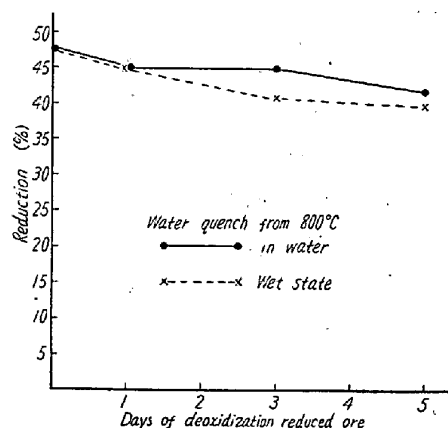


Fig. 4. Reoxidation test of reduced iron sand (Tenmabayashi) at room temperature.

Table 2. Experimental conditions and results.

No.	Sample	Temperature			Pressure H <sub>2</sub> O mm			W <sub>1</sub> (g)	W <sub>2</sub> (g)	F (g/mn)	O <sub>1</sub> (mn)	O <sub>2</sub> (mn)	L <sub>f2</sub> (mm)	L <sub>f2</sub> (mm)
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>							
1	Tenmabayashi	900	980	800	856	260	190	2540	2520	16.7	152	189	85	400
2	"	"	985	805	666	280	200	2850	1720	8.3	343	414	"	"
3	"	"	"	800	802	290	190	2540	2030	8.4	302	304	"	"
4	Ohata	900	"	805	1030	295	184	2360	2030	13.3	177	224	"	"
5	"	"	"	800	721	245	156	1830	1790	8.3	220	290.5	"	"
6	Ioka	900	"	"	750	215	130	800	1760	"	96.4	—	"	"
7	"	"	"	"	660	230	152	1500	2145	"	181	358	110	"

No.	U <sub>1</sub> (cm/s)	U <sub>2</sub> (cm/s)	V <sub>1</sub> (l/mn)	V <sub>2</sub> (l/mn)	City gas (l/mn)	Air (l/mn)	Discharge (g)			Reduction (%)		Oxidation (%) upper bed
							O.F.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	O.F.	C <sub>2</sub>	
1	47	36.4	224.7	32	30	194	750	120	50	24.4	26.4	92.6
2	46.5	"	222.3	"	24	194	200	35	50	71.7	73.4	—
3	46	"	219.7	"	17.5	"	300	40	100	47.8	50.1	93.9
4	46.6	38.0	222.1	33.6	17	"	507	120	115	33.0	35.7	95.6
5	40.3	37.6	192.8	33.2	17	165	270	70	100	55.7	56.5	95.3
6	42.2	34.8	201.8	30.8	19	152	185	60	105	36.5	38.8	97.2
7	31.6	34.4	189.9	30.4	15.5	144	200	55	160	51.1	53.4	96.5

W: Ore weight of bed  
F: Feed  
O: Holding time

L<sub>f</sub>: Height of fluidized bed  
U: Gas velocity  
V: Gas volume

O.F.: Overflow ore of reduction bed  
C<sub>1</sub>: Carry-over ore of oxidation "  
C<sub>2</sub>: " " " " reduction "

鉄で還元率は 47.8% のものである。Fig. 3 は熱天秤による実験であるが乾燥空気中では 200°C 以下でほとんど酸化しない。300°C においては最初の 5 分間で還元率は 42% に下るが以後酸化しない。Fig. 4 は同じ還元鉄を 800°C から水中冷却したものを水中に保持した時、湿った状態においた時の酸化状態を実験したものである。この結果放置時間 1 日では両者同程度の酸化率であるが以後水中の方が酸化しにくい。また分析値よりみて金属鉄は酸化しにくいことも認められた。

還元においてはガス中の CO<sub>2</sub> 濃度の還元速度におよぼす影響が大きいので CO<sub>2</sub> 濃度を小にした時の実験などについては講演の時述べる。

### (3) 鉄鉱石の酸化焼結機構

#### The Mechanism of Oxidized Sintering of Iron Ores.

*Teruo Ikeno et alii.*

富士製鉄, 室蘭製鉄所, 研究所

理 池野輝夫・鈴木敬啓・理 伊藤幸良

#### I. 緒 言

Hessle により紹介された磁鉄鉱を原料とした拡散型焼結鉄は、その強度、被還元性が良好で、その結合の特徴とするところは少量の燃料と酸化発熱により磁鉄鉱粒子の表面の酸化 hematite の拡散による結合とされている。それは低品位の赤褐鉄鉱を原料とした熔融型焼結鉄と対比されてきた。現状の焼結原料はきわめて富鉄で各種の鉄鉱石を配合し、また使用燃料も少なく焼結工場の焼結鉄の組織を調べると上記のどちらともつかず不明な点が多く、実験室で純粋な薬品 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大気中の熱分解と試験的に製作したブラジルの赤鉄鉱の焼結鉄の組織を対比し調べたので報告する。

#### II. 薬品 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高温の性質

化学薬品 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に少量の水分を添加しよく混合した後 3mm 立方体に整形し、ライツの高温顕微鏡で容積の変化を測定した。高温 1390°C 以上になると付属の耐火物試料台が侵されるのでその台と試料の間に Pt 板を置いた。加熱気圏は空気、温度上昇率は 10°C/mn で、実験結果を Fig. 1 に示す。この容積変化は何を意味するのか Fig. 1 の各点の試料についておもに顕微鏡組織を中心に調べ、補助手段として X 線分析ならびに微小硬度計による硬度の測定をおこなった。800°C 以上は磁性があり、1200°C より明瞭に hematite の微粒子の結合が観察される。1300°C では大部分 hematite でその結晶は成長

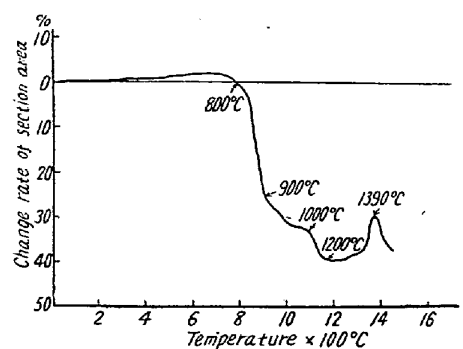


Fig. 1. The change rate of section area of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> briquettes with increasing temperatures.

し完全に焼結結合されている。きわめて少量の hematite と magnetite との中間反射色を示すものがあり、その組成は明瞭でない。また気泡が認められるのも特徴である。1390°C で hematite s.s. と magnetite s.s. が認められこの hematite は表面が平滑、塊状で、加熱時間が長くなるとほとんど magnetite s.s. に漸移する。気泡も多い。1390°C 以上になるとほとんど magnetite s.s. となり白金色に一部融着する。この結果は過去におこなわれた Fe-O 系の平衡の研究より理解される。加熱後大気中で再酸化した試料の表面に見られる hematite と熱分解により残留した塊状 hematite は前者が不規則に magnetite の表面に薄い層で見られるのと明瞭に区別される。加熱後の試料の強度は 1100°C より増大し 1200°C よりその上昇率は緩く 1300°C でほとんど一定となる。すなわち 1200°C より Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱分解が活潑となり不完全格子の自己拡散による結合がおこなわれたものと解される。

#### III. ブラジル赤鉄鉱の焼結鉄

比較的純良な hematite としてブラジル赤鉄鉱を原料として試験鍋で焼結鉄を作った。その化学組成は T.Fe 68.75%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 97.69%, FeO 0.54%, SiO<sub>2</sub> 0.55%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.73%, C.W. 0.55% である。配合コークスを 3.8% より漸次増加し、添加水分 9% で焼結した成品について顕微鏡組織を調べた。一般的な傾向としてコークスの増加にしたがい hematite が減少するのは従来通りである。しかしコークス 5~3.8% では 2) で観察した塊状 hematite が magnetite の中にまたは silicate の中に、再酸化 hematite と区別されて明らかに認められる。またコークス 3.8% の条件でも焼結鉄の部分により組織の差があつて 2) で見られた magnetite s.s. のみの組織に類似した部分も認められる。コークス 3.8% の再酸化 hematite と塊状 hematite が同一視野に認められた代表例を Photo. 1 に示