

## 論 文

混合ガス(天然ガス+CO<sub>2</sub>)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)

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

## Synopsis:

In the previous reports (ib., Tetsu-to-Hagane Vol. 41, 1955, p. 5~11; Vol. 41, 1955, p. 1149~1155), the authors reported the experiment on the reduction process of iron ore by natural gas, and it was recognized that the reduction power of the gas was very strong when its decomposition was found. Then it was found that its decomposition was increased with increase of the reducing degree of iron ore too.

Then, the authors examined the reformation of natural gas by CO<sub>2</sub> gas and the reduction of iron ore by its reformed gas.

Results obtained were as follow;

- (1) The reforming ratio was varied from 60 to 90% by the reducing degree of iron sand pellets which were fixed in the reforming furnace.
- (2) Using the unreduced iron sand pellets, the reforming ratio at 850°C was greater than at 900, 950°C.
- (3) Using completely reduced pellets, the reforming ratio was 90% of more.
- (4) When the volume ratio (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>) of mixed gas was about 1:1, reforming ratio was greatest and the reduction of iron ore by reforming mixed gas was rapid, and the degree of reduction reached 90~100%.

## I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において天然ガスによる鉄鉱石の還元過程について研究し、その結果天然ガス中の炭化水素の分解と鉄鉱石の還元状態との間に相互関係が認められた。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、この点に立脚すると、従来大きな吸熱反応なるため熱供給の点、かつCOおよびH<sub>2</sub>より低還元力とみなされていた天然ガスでも方法いかんによつては、主目的である鉄鉱石の迅速還元を十分可能にし得ることが考えられる。一方、直接製鉄技術の急速な進歩に際し、また本邦の未利用資源開発上、本研究が重要なことはいうまでもない。これまでの各種酸化鉄の還元過程に関する実験の結果、還元された試料に天然ガスの分解による媒状の炭素の析出が認められ、これが用途いかん

によつては成分上問題になる可能性も考慮する必要がある。

本報告ではその点の解決と実際作業面への発展をくわだてるべく、天然ガスを変成し、その生成ガスによる還元試験を企図し、まず実用価値の点で身近なCO<sub>2</sub>ガスとの混合ガスの変成様式を知るため、予備変成試験と還元実験をあわせて行なつたものについて述べる。

なお試料には市販酸化第二鉄および東北開発提供の砂鉄、使用ガスは帝国石油八橋鉱場提供のものを使用した。

## II. 実験要領

試料の酸化第二鉄、砂鉄精鉱および天然ガスの化学組

\* 昭和35年10月本会講演大会にて発表

\*\* 秋田大学鉱山学部

Table 1. Chemical composition of ferric oxide and iron sand.

| Comp. %      | T.Fe  | Fe <sup>+2</sup> | Fe <sup>+3</sup> | TiO <sub>2</sub> | Sp. gr |
|--------------|-------|------------------|------------------|------------------|--------|
| Ferric oxide | 68.93 | —                | —                | —                | —      |
| Iron sand    | 60.13 | 30.41            | 29.71            | 10.37            | 4.65   |

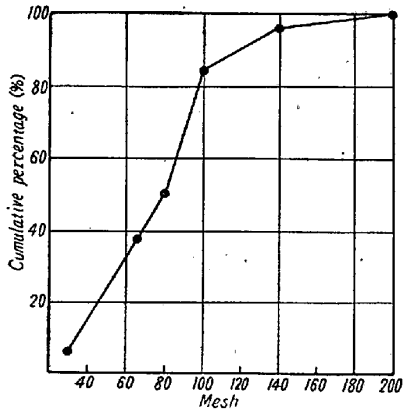


Fig. 1. Cumulative percentage of iron sand.

成は Table 1, 2のごとくであり, 砂鉄の累積粒度分布率は Fig. 1 に示した.

各粒度による含有鉄分の変動はほとんどなく, 還元試験には100~200 mesh のものを供した.

A. 実験装置とその方法.

装置の主要部の系統図は Fig. 2 のごとくで, 図の各部はつぎのとおりである.

- 1. ガスボンベ
- 2. ガス貯槽
- 3. CO<sub>2</sub> ガス発生装置
- 4-7. ガス洗浄装置
- 8. ガス貯槽 (A)
- 9. ガス貯槽 (B)
- 10. オルザートガス分析装置
- 11. 13. 21. 流量計
- 12. ガス変成炉
- 14. 24. 洗浄装置
- 15. 20. 乾燥塔
- 16. 還元炉
- 17. 試料ポート
- 18. 石英管
- 19. Pt-Pt·Rh 温度計
- 22. 乾燥塔
- 23. ソーダライム入 CO<sub>2</sub> ガス吸収管
- 25. 送水装置

すなわち天然ガスはボンベから, また CO<sub>2</sub> ガスはその発生装置 (3) から一度ガス貯槽 (2) に所要量混合し, さらに貯槽 (A)(B) にうつし保存する. 両者は使用時交換可能で連続測定に便ならしめ, また各コックの調節でガスの混合もできるようにした. また必要時にこのガスをオルザートガス分析装置に導入し, その組成を検した. 前報の実験装置に新しく加えた変成装置は 25

mm径の磁製反応管をニクロム線抵抗電気炉に挿入し, 所定の温度調節はオートランスおよび抵抗器の調節により行ない, 温度測定は Pt-Pt·Rh 熱電対を使用した. 反応管内は Fig. 3 に示すごとく, 鉄球, 塊状鉄鉱石および砂鉄団鉱 (石灰を添加したもの) を充填し, 保持温度, ガス混合比およびその流量など変成効率に影響すると考えられる諸因子について測定を行なった. 反応室内の充填は両端をベアリング用鉄球にて 75mm 巾, 中心部は鉄石小塊層巾 185mm より成り, 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酸素のみを除去し, 変成試験時は天然ガスに CO<sub>2</sub> ガスを所要量混合し, (A)(B)の貯槽に採り, 所定の変成温度に達してから混合ガスを通し, 変成前後, オルザートガス分析装置による CO<sub>2</sub> ガス量の測定から変成率を求め. また還元時には反応管前後のガス流量の変化をも参考とした.

変成試験時の温度は 850~950°C 間の 50°C 間隔と

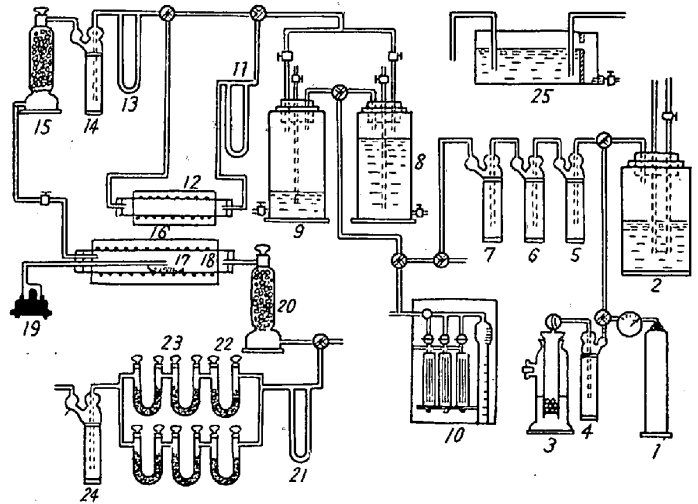


Fig. 2. Apparatus.

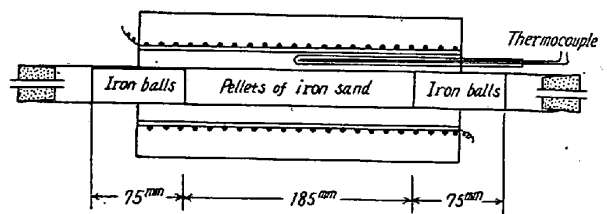


Fig. 3. Details of reforming furnace.

Table 2. Chemical composition of natural gas.

| Gas             | Comp. % | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | 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                          | —               | —              | 0.33 | —      | —     |

し、それぞれの温度における混合ガス組成、流量による変成への影響をしらべ、還元時の温度、時間および流量は終始 850°C, 60mn, および 50cc/mn と一定にし、ガス組成の変化による還元率への影響および進行状態を調べ、一方流出ガス中の CO<sub>2</sub> 量はソーダライム封入の U 字管に吸収させ 10mn ごとに秤量し、参考とした。なお還元時の実験操作は変成および還元両炉内温度 850°C にした後変成行程を経てから、前報と同じく反応管内に試料をポートに入れて挿入し、空気をあらかじめ真空に引き所定の還元温度に達した後、変成ガスを 50cc/mn の流量で送入しながら 60mn 保持する。ついでガス流入のまま可及的迅速に冷却し、ポートとともに試料をとりだし、ただちに鉄分について化学分析を行なった。

試料重量は酸化第二鉄は 1.0g, 砂鉄は 1.5g とした。

### III. 実験結果と考察

#### A. ガス変成について

本実験のガス変成については前報の還元過程で認められた炭化水素の分解と、酸化鉄の還元状態との相互関係に立脚し、鉄鉱石の媒介を利用する様式をとりあげた。この様式にしたがい変成に関する主要因子として変成温度、変成前の混合ガスの組成、送入量の変化などについての試験を行なった。

それらの結果中、Fig. 3 に示した充填様式を使用した場合の変成状況を Fig. 4~5 にしめす。同図から混合ガス中の炭酸ガス量を増加させると、変成率が増大し、50%をこすとこの増加が停滞して炭酸ガスの残量が増加するようになる。送入ガス量の影響は本例では、送入量を増すと変成率は向上するが、送入量過剰になると逆に変成率が低下する傾向をしめた。

また変成温度の変成率への影響は 950°C より 900,

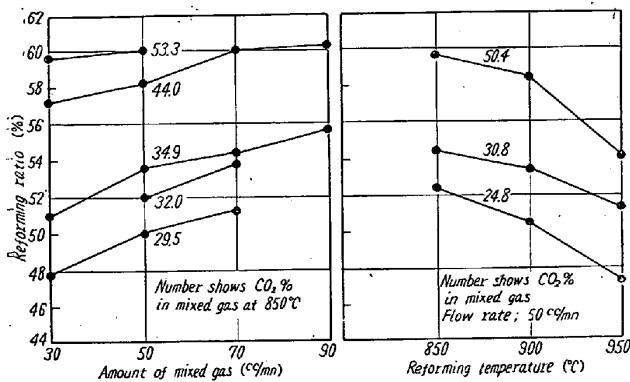


Fig. 4

Fig. 5

Fig. 4. Relationship between reforming ratio and amount of mixed gas.

Fig. 5. Relationship between reforming ratio and reforming temperature.

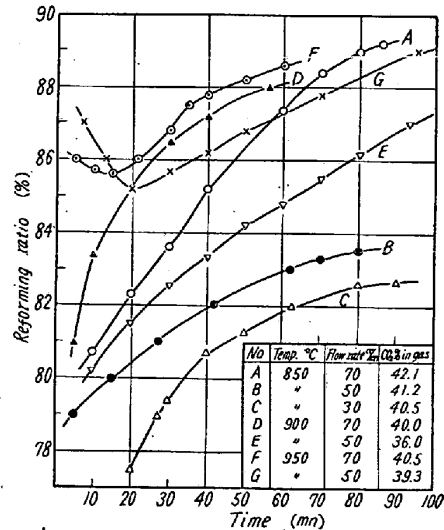
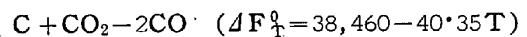
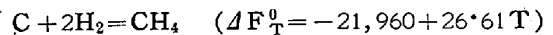


Fig. 6. Relationship between reforming ratio and time.

850°C の方が変成率が高い。変成主反応である。



からすれば高温程変成が進むべきで、この点についてさらに詳しく試験すべく変成炉内充填鉄鉱石の状態に注目したところ、長時間使用にあたって、本例各温度とも総体的に変成率が増加し、かつ温度上昇によるその差はほとんど認め得ぬ傾向がしめされ、充填鉄鉱石の還元状態による影響が重要なことがしめされた。

鉄鉱石の還元状態を随時定量的に知ることは困難であるので、所定の變成温度に達してから混合ガスの送入を開始し、時間の経過による変成率の変化をガス組成をほぼ一定にして温度、流量の影響を調べた。その結果は Fig. 6 のごとくで炭酸ガス混合量、送入ガス量と変成率との関係は Fig. 4 にしめた結果を再確認でき、かつ時間の経過とともに各温度における変成率はたがいに上昇、かつ接近しほとんど臨界点と思われる 90% に達している。

以上の結果から、充填砂鉄の初期の未還元状態での使用時には変成反応  $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$  より還元反応  $FeO_n + mCO \rightarrow Fe + m'CO_2$  が温度上昇に対して迅速に進行し、反応生成物 CO<sub>2</sub> が増加し、その結果変成率が低く現われるものと考えられる。

以上の結果、変成用鉄鉱石の還元状態がガスの変成に対し、他の因子に比較しきわめて主要な役割をしめすことがわかり、還元鉄の状態が変成上最も望ましいことがわかった。もちろんこの実験では、さらに反応相互を構成する諸成分相互の反応も還元ならびに変成反応の進行に影響するわけだが、実用的見地からは問題にはならな

Table 3. Reduction of ferric oxide by unreformed mixed gas.

Sample; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100~150 mesh), Red. Temp.; 850°C Red. time; 60mn, Flow rate; 50cc/mn, Sample wt.; 1g

| Sample No. | CO <sub>2</sub> % in mixed gas | M. Fe % | Fe <sup>2+</sup> % | Fe <sup>3+</sup> % | R %  |
|------------|--------------------------------|---------|--------------------|--------------------|------|
| S—11       | 34.0                           | 1.7     | 91.5               | 6.8                | 32.2 |
| S—14       | 45.0                           | 3.9     | 81.4               | 14.7               | 31.0 |
| S—15       | 50.0                           | 1.5     | 91.3               | 7.2                | 31.9 |
| S—17       | 59.5                           | 1.1     | 61.2               | 37.7               | 21.5 |
| S—19       | 73.0                           | 0.3     | 38.1               | 61.6               | 13.0 |

いことも結果から予知できた。

B. 還元試験について

i) 無変成混合ガスによる還元

貯槽の混合ガスを変成炉をとおさずそのまま還元炉に直送し、還元温度 850°C, ガス送入量 50cc/mn, 還元時間 60mn とし、酸化第二鉄 1g を還元した場合の結果をしめすと Table 3 のごとくである。還元率は化学分析の結果から計算により求めた。上記の還元条件で還元ガスとして天然ガス単味では酸化第二鉄、砂鉄に対しては 90% 近くまで還元し得ることはすでに前報<sup>12)</sup>で報告している。

混合ガス中の炭酸ガス量が 30~50% の範囲では還元率 30% 前後ではほぼ変わらず、炭酸ガス 50% 以上になると還元率は直線的に下降し、炭酸ガスによる変成反応の抑制作用がしめされた。なお還元後の試料表面には若干煤状の析出炭素が認められた。

これらの結果はこれまでの考察を裏づけるもので、CH<sub>4</sub> の分解には酸化鉄の還元進行が必要で、これによりガス分解反応がいちじるしく進行し、この相互関係で

迅速還元が果せるわけである。

ii) 変成ガスによる還元

上述の結果から、還元生成鉄を触媒として使用することにより、天然ガスに炭酸ガスを混合して炭化水素の変成を十分行ない得ることが確認され、しかも変成行程の調節で、種々の組成のガス形成も考えられるので、試験結果に基づいてそれぞれの調節で得られる種々の組成の変成ガスで酸化第二鉄、砂鉄の還元試験を行なった。その結果は Table 4~5 にしめたとおりである。実験条件は変成温度 850°C, ガス送入量 50cc/mn, 還元温度 850°C, 還元保持時間 60mn, 試料の重量は酸化第二鉄、砂鉄とそれぞれ 1g, 1.5g とした。かかる結果からは、天然ガスと炭酸ガスの混合比 1:1 の場合還元率が酸化第二鉄の場合ほぼ 100%, 砂鉄の場合 95% と最良で、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しめし特に CO<sub>2</sub>% が 1:1 以上になるとその低下は次第に急激になる(Fig. 7)。

混合ガスの変成いかに、すなわちガス中の CO<sub>2</sub> 含有率が鉄鉱石の還元の進行を左右する重要な鍵となることもわかり、一方変成ガスの還元力は CO ガスのみに比較してその能力は数倍に相当し、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

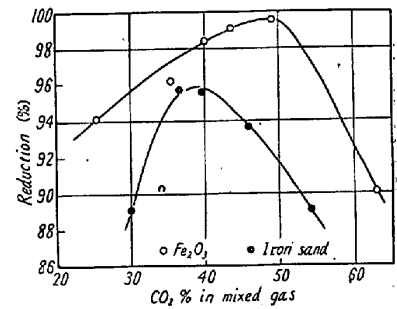


Fig. 7. Relation ship between reduction % and CO<sub>2</sub>% in mixed gas of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and iron sand.

Table 4. Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by reformed gas at 850°C.

| Sample No.          | S—31             |                   | S—32                |                | S—33             |                | S—34             |                | S—35             |                | S—36             |                |                  |
|---------------------|------------------|-------------------|---------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| CO <sub>2</sub> %   | 25.3             |                   | 35.4                |                | 40.0             |                | 43.7             |                | 49.2             |                | 62.8             |                |                  |
| Reduction time      | mn               | F <sub>2</sub> mm | ΔCO <sub>2</sub> mg | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> |
|                     | 10               | 50                | 107.2               | 52             | 75.2             | 45             | 61.7             | 47             | 75.4             | 46             | 66.2             | 43             | 42.8             |
|                     | 20               | 50                | 77.8                | 49             | 91.6             | 45             | 80.4             | 48             | 62.5             | 46             | 59.6             | 44             | 47.7             |
|                     | 30               | 50                | 14.2                | 50             | 30.4             | 46             | 59.1             | 50             | 52.4             | 45             | 43.6             | 44             | 44.3             |
|                     | 40               | 52                | 0                   | 50             | 6.0              | 44             | 32.4             | 49             | 14.3             | 45             | 34.9             | 45             | 25.7             |
|                     | 50               | 52                | 0                   | 50             | 0                | 46             | 10.6             | 47             | 3.9              | 48             | 14.2             | 46             | 0.8              |
| 60                  | 50               | 0                 | 50                  | 0              | 46               | 8.7            | 50               | 2.2            | 48               | 9.7            | 48               | 6.8            |                  |
| Results of analysis | M. Fe            | 91.4              |                     | 94.3           |                  | 97.6           |                  | 98.7           |                  | 99.4           |                  | 85.8           |                  |
|                     | Fe <sup>++</sup> | 8.6               |                     | 5.7            |                  | 2.4            |                  | 1.3            |                  | 0.6            |                  | 14.2           |                  |
| R                   | 94.1             |                   | 96.2                |                | 98.4             |                | 99.1             |                | 99.6             |                | 90.5             |                |                  |

Table 5. Reduction of iron sand by reformed gas at 850°C.

| Sample No.          |                   | S-41           |                  | S-42           |                  | S-43           |                  | S-44           |                  | S-45           |                  | S-46           |                  | S-47           |                  |
|---------------------|-------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| CO <sub>2</sub> %   |                   | 30.0           |                  | 33.3           |                  | 34.4           |                  | 36.6           |                  | 39.1           |                  | 45.8           |                  | 54.0           |                  |
| mn                  |                   | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | ΔCO <sub>2</sub> |
| Reduction time      | 10                | 41             | 60.0             | 49             | 51.8             | 45             | 48.4             | 46             | 50.3             | 50             | 30.5             | 54             | 15.2             | 42             | 40.0             |
|                     | 20                | 47             | 61.5             | 47             | 99.2             | 44             | 77.9             | 48             | 89.2             | 48             | 77.7             | 51             | 49.2             | 44             | 82.4             |
|                     | 30                | 50             | 42.5             | 48             | 33.2             | 48             | 48.3             | 48             | 51.8             | 50             | 52.4             | 50             | 53.6             | 47             | 35.8             |
|                     | 40                | 50             | 50.3             | 47             | 52.8             | 46             | 57.1             | 48             | 48.7             | 49             | 57.6             | 50             | 40.2             | 42             | 41.6             |
|                     | 50                | 48             | 25.8             | 47             | 33.5             | 49             | 39.6             | 48             | 3.5              | 49             | 43.8             | 50             | 11.5             | 47             | 26.8             |
|                     | 60                | 50             | 19.7             | 47             | 34.8             | 50             | 40.0             | 48             | 4.1              | 48             | 18.4             | 48             | 8.1              | 45             | 22.5             |
| Results of analysis | M·Fe              | 86.6           |                  | 82.1           |                  | 86.1           |                  | 93.9           |                  | 92.3           |                  | 90.4           |                  | 86.8           |                  |
|                     | Fe <sup>++</sup>  | 7.4            |                  | 17.9           |                  | 13.9           |                  | 6.1            |                  | 7.5            |                  | 9.6            |                  | 7.3            |                  |
|                     | Fe <sup>+++</sup> | 6.0            |                  |                |                  |                |                  |                |                  | 7.2            |                  |                |                  | 5.9            |                  |
|                     | R                 | 89.1           |                  | 88.0           |                  | 90.7           |                  | 95.9           |                  | 94.8           |                  | 93.6           |                  | 89.2           |                  |

速度の低下は認められなかつた<sup>(3)</sup>。また還元生成物にはこれまでの析出炭素が認められなかつた。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鉄石還元には、変成ガスがきわめて強力な還元剤としての有用性を確認できた。なお炭酸ガス含量 50% 附近で還元率が最大値をしめし、これより炭酸ガスを増減すると低下するが、これは  $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$  なる変成反応にあずからぬ余剰の  $CH_4$  あるいは  $CO_2$  による変成ガスの還元力の低下により還元反応が抑制される結果と思われる。かく  $CO_2$  混合の天然ガスを還元生成鉄粒間を通過させる変成方式による還元試験においても迅速還元の目的を十分果すことがしめされたが、この方式を実用的見地から検討すれば、ガス使用量ならびに熱的效果の有利性のみならず、変成と還元を同一装置内に配置することにより作業の連続性の確保が可能であり、またその生成鉄成分の純度から原料としての利用面の拡大などきわめて有意義なものと思われされる。

#### IV. 結 言

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触媒作用を果す結果にもとずき、ガス変成ならびに変成ガスによる還元試験を行なつた。

その結果;

- 1) 充填砂鉄団鉱の還元進行状態により変成率は変動し 60~90% をしめた。
- 2) 砂鉄団鉱が未還元状態の場合変成率は 850°C 900°C, 950°C の順に低下し、ガス送込量に関しては 30,

50, 70cc/mn と増すにつれて上昇する。

3) 砂鉄団鉱を十分還元して金属鉄にすると変成率は 90% に達し、温度および送込量による影響はほとんどなくなる。

4) 混合ガスの混合比 1:1 の場合変成率が最良で、それより増減しても変成率は低下する。

5) 無変成混合ガスによる還元はきわめてわるく、 $CO_2$  含有率の増加とともにその悪化はいちじるしい。

6) 変成ガスによる還元は迅速に進行し、炭酸ガス含有量 45~50% 附近でその還元率は最も良好で、砂鉄は 95% 酸化第二鉄は 100% に達した。

7) 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、天然ガス—鉄鉱石の組合せとガス変成を考慮することによりきわめて有力な還元方式の確立が期待される。

(昭和 36 年 5 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 佐藤良蔵, 田畑農夫: 鉄と鋼, 41 (1955) 1, p. 5~11
- 2) " " " " : 鉄と鋼, 41 (1955) 11, p. 1149~1155
- 3) J. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. 175 (1953)
- 4) 還元率の計算は次式による  

$$R = (e' + c' \cdot 0.259) / d' \times 100$$

$$d' = e' + c' \cdot 0.778 + a' \cdot 0.7$$
 R は還元率, e' は M·Fe%, c' は FeO%, a' は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% を示す。