

おこなつたものであり、No. 2, No. 3 は還元層のみを使用した結果である。また No. 3 は No. 2 の還元鉱を給鉱してさらに還元をしたものである。この結果からわかるごとく No. 1 は還元層の平均滞留時間は 235 分で溢流鉱の還元率は 67.2%, 飛びだし鉱は 63.0% を得たが、No. 2, No. 3 においては平均滞留時間を合計して少し長くすることによつて、処理能力を低下することなく還元率の高いものがえられた。このことによつて還元層の段数を増すことが、還元率の高いものをうるために必要であり、また処理能力を大にするためにも必要であることを示す。またガス利用率は No. 1 と No. 2 は大体同じであるが、No. 3 のガス利用率は低い。これは No. 3 の還元反応が主として $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ であつたことに起因する。

III. 結 言

現在までの実験結果から大体つぎのことが結論される。

1. 還元ガス量が一定のとき鉱石量を多くすれば還元速度は低下する。すなわち鉱石量を多くしてもガス利用率は高くなるならない。
2. V/W が一定のときガス流速が 20~40 cm/s に変化しても還元速度は大体同じである。
3. ガス利用率は還元率の高くなるにつれて低下し、最高 40% 程度である。
4. 連続試験の結果、還元層の段数を増すことによつて処理能力を低下させることなく還元率の高いものをうるることができる。

(31) 高炉ガスによる鉄鉱石（特に硫酸滓ペレット）の予備的部分還元に関する研究

矢作製鉄

多田嘉之助・杉浦 卓・○安井誠一

Partial Pre-Reduction of Iron Ore
(Pellets of Pyrite Cinder) by
Blast Furnace Gas.

Yoshinosuke TADA, Taku SUGIURA
and Seiichi YASUI.

I. 緒 言

最近高炉製鉄技術の長足の進歩によつて、炉頂ガスの CO/CO_2 はいちじるしく低下しその還元能力は一応ほとんど利用され、高炉炉体内においてはもはやそれ以上

の還元作用を行なわせ得ないものとなりつつある。しかし一方 Fe-O-C 系平衡図からすれば、このような CO/CO_2 値のガスでも温度を与えれば、それに応じて高級酸化鉄を wüstite の領域まで還元することは可能であり、こうして得た予備還元鉱（ペレット）は製鉄原料として電気炉または高炉などに装入すれば、所要熱量および還元剤を低下させ、製鉄能率を向上させる効果があり、かつ生成鉄鉄などの純度の向上にも役立つ訳である。

筆者らは以上のような着眼のもとに、高炉ガスを活用して鉄鉱石など（とくに硫酸滓ペレット）を部分的に予備還元して、これにより製鉄技術ならびに経済上の革新的合理化を図る目的で実験を進めてきたので、ここにその結果の一部を紹介する。

II. 実験方法

1. 試 料

鉄源として微粉硫酸滓を使用し、これにカーバイド滓を 7, 9, 11% (CaO として) 加えて、ディスク型造粒試験機によつて直径約 2 cm の自溶性ペレットとしたものについて試験した。硫酸滓、カーバイド滓の粒度、化学組織はつぎのとおり。

硫酸滓 粒度 -65メッシュ: 98%,
-270メッシュ: 88%

化学組成 T. Fe: 63.4%, Fe^{2+} : 10.1%
S: 0.40, As: 0.085%

カーバイド滓 粒度 -65メッシュ: 80%
-270メッシュ: 12%

化学組成 CaO : 68.3%

2. 実験装置

実際工業化する場合、乾燥・焼成および還元を単一の装置で行なうことを目標とし、ペレットは移動させず、逆に温度、ガス組成、ガス量、ガス流などの条件をペレットが炉中を降下する際に受けると予想されるような状態に変化させるために Fig. 1 のような実験装置を用いた。

3. 実験方法

試料帯温度とガス組成は乾燥・焼成および還元の順に実際炉における最良の条件を求めるためにいろいろ想定して時間的に変化させた。ガス量はガス速度 4.2 cm/s 以上ではあまり還元力に影響を与えないという報告もあるので、この実験では 4.13 cm/s (7 l/mn) とした。なおペレットの周囲のガスの流れを実際の状況に近づけるため、供試ペレット（一層）の上下に一層ずつほぼ同じ直径のキャストブル製疑似ボールを装入した。

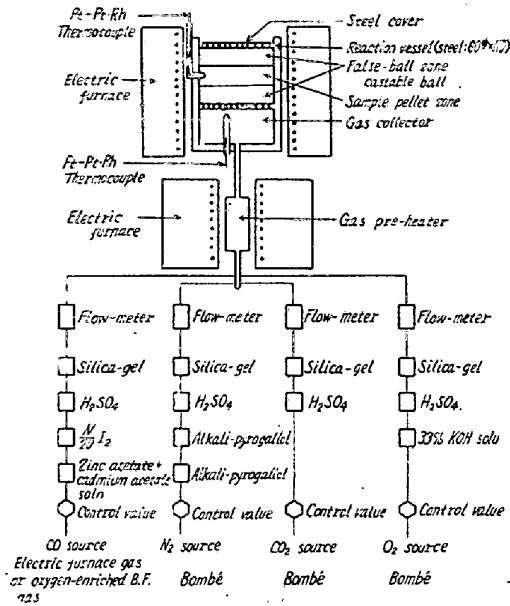


Fig. 1. Testing apparatus.

1 回の実験にはペレット 7 個ずつを一層に装入し、実験の途中で定められた時間に 1 個ずつ抜きだし、N₂ 気流中で冷却したのちいろいろの試験に供した。またペレットを抜き取つたあとには疑似ボールを装入した。抜き取つたペレットについては直径・重量・耐圧強度を測定し、さらに化学分析 (T. Fe, Fe²⁺, M. Fe, S, As) を行ない、これらの数値より計算によつて球径の収縮率、比重、M. Fe/T. Fe, Fe²⁺/T. Fe, Fe³⁺/T. Fe, 脱硫率、脱砒率を求めた。

III. 実験結果およびその考察

1. 焼成昇温速度とペレットの耐圧強度

ペレットの焼成において、昇温速度とペレットの耐圧強度との間にはかなり密接な関係があるようで、これの最良条件を決定せんがために昇温速度を 33, 42, 61, 94°C/mn に変化した場合の各温度の耐圧強度を測定した。Fig. 2 はその結果で、これよりつぎの 2 項目が結論される。

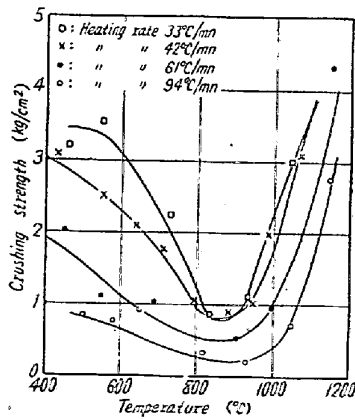
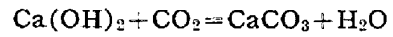


Fig. 2. Relation between heating rate and crushing strength of pellets (content: pyrite cinder-88.1%, calcium carbide slag-11.9%, H₂O-about 18%) in a heating atmosphere of CO₂: N₂=33:67 (flow rate of gas: 8.5 l/mn).

1) 各速度とも 400 ~ 600°C で強度のピークが見られるが、これはつぎの反応に基づく



ものと考えられる。したがつて昇温速度があまり早くなると、この反応が十分起らない内に Ca(OH)₂ の分解 (450°C) が終つてしまい、硬化作用は低下する。

2) 各速度とも 800 ~ 1000°C で強度の最低が見られるが、これは CaCO₃ の熱分解 (898°C) に基づくものと考えられる。しかし 1000°C 以上になると焼成効果によりふたたび強度は急増する。

2. 焼成還元試験

焼成還元試験では、焼成過程の条件として (1) 時間: 80, 100, 120mn (2) 焼成最高温度: 1050, 1100, 1150°C (3) ガス組成中 O₂ 添加, CO 添加, 添加なし, のものとしこれらの組合せをランダムにさせた。還元過程は一応 300mn とし、還元開始時の温度はその時の焼成温度、ガス組成は CO/(CO+CO₂) で 0.20, 0.30, 0.40 と変化させた。還元終了時のガス組成は高炉炉頂ガスの CO/CO₂ を 1.4 と想定してこれに一致させ、温度は 600, 700, 800°C と変化させ、これらの組合せをランダムにさせた。なおガス組成・温度 (還元のみ) は時間的に直線的に変化させた。その結果の一例を Fig. 3 に示す。

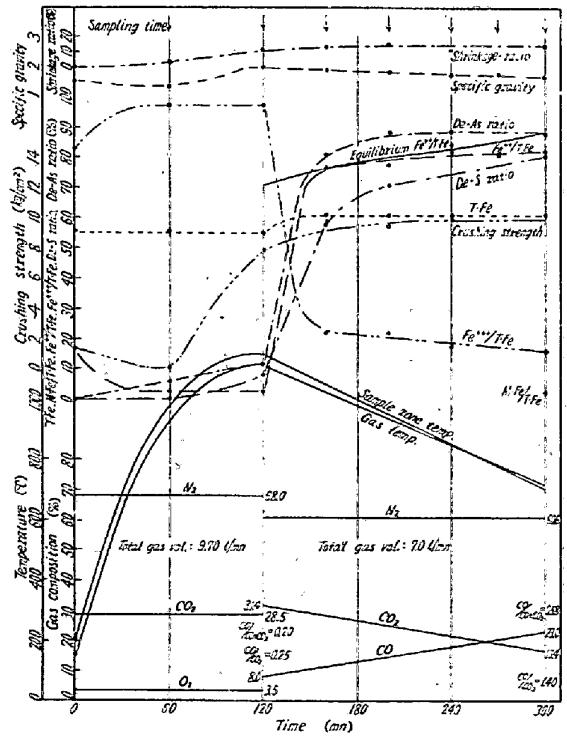


Fig. 3. Testing results of partial pre-reduction process in the case of pellets that contained CaO 9%, moisture about 18%, and O₂ gas addition; and showed CO/(CO+CO₂)=0.20 on the starting point of reduction.

1) 脱硫・脱砒 焼成過程での脱硫, 脱砒反応は O_2 ガスを添加したものでは, ほとんど進行しない. これは高温(900~1100°C)で安定な $CaSO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$ の生成が主原因と思われる. 脱硫は CO の添加なしの場合に, 脱砒は CO 添加の場合によく進行する傾向がある. そして脱硫, 脱砒率のともに比較的良好なのは CO 添加の場合である. これは酸化鉄の熱分解により生じた O_2 により S , As はいつたんその酸化物になるが, 雰囲気中の O_2 分圧が低いために, $CaSO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$ の分解促進作用を伴うためであると考えられる. しかし還元開始時の CO/CO_2 値と脱硫, 脱砒率の関係をみると, $CO\%$ が多過ぎる場合には, 両者ともかえって起りにくいことがわかる.

2) 酸化鉄の還元 酸化鉄の還元はいずれの場合にも, それぞれの条件に対する平衡値に近い値まで還元されている. どくに注意すべきことは還元開始後約 40 分でそのときの平衡値にもつとも接近することであつて, 還元過程が進むにつれ, 平衡値より遠のく. これは平衡到達に要する時間が還元温度の低下につれて長くなることによる. 以上より還元過程の所要時間としては数十分でよいことになる. なお焼成過程において, 雰囲気に CO , O_2 のない場合でも Fe^{2+} が 30% 近くに増しているが, これはヘマタイトの熱分解によるもので, 一般的にマグネタイト以上の酸化度のものは容易に熱分解を起す傾向のあることは当然である.

3) ペレットの還元と耐圧強度 ペレットは還元作用を受ければ, それだけ耐圧強度は増加し, 少なくとも 5 kg/cm^2 以上のものが得られる.

IV. 工業化した場合の効果の予想

本方式が工業化した場合の効果の予想として, いろいろの仮定を設けて算定するとつぎのようである. すなわち部分還元鉄を電気製鉄炉に装入した場合には, 焼結鉄に比較して鉄鉄 1t 当りコークス約 70 kg, 電力約 300 kWh の節約となり, 高炉に装入した場合にはコークス約 50 kg の節約となる. そのほか主な利点として焼結困難な原料を利用したペレットに本法を用いると, 焼結用コークスが省略でき, 脱硫・脱砒もよく行なわれ, かつ製鉄の際のコークス配合量も減るので鉄鉄の品質の向上, 生産能率の増加が期待できることなどが挙げられる.

文 献

- 1) 石光, 重見, 斧: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1086

(32) Mn 鉱石の還元に関する二, 三の実験

住友金属工業小倉製鉄所 能 勢 正 元
 " 渡 辺 正 次 郎
 " 中央技術研究所 ○中 谷 文 忠
 " 小倉製鉄所 辻 達 也

Some Experience on Reduction of Manganese Ore.

Masamoto NOSE, Shojiro WATANABE
 Fumitada NAKATANI and Tatsuya TSUJI.

I. 緒 言

溶鉱炉内で Mn 鉱石がいかなる機構で還元せられるのか, また Mn 鉱石中の Mn 品位, 夾雑物などの還元におよぼす影響, さらに夾雑物である SiO_2 が脈石として存在する場合と SiO_2 が MnO と結合して $MnSiO_3$ などの化合物として存在する場合その還元の難易を調べ以つて Mn 鉱石の価値判断の一助となす目的でつぎのごとき実験的研究を行なつた.

II. 実 験 試 料

実験に供した試料はつぎの 3 種の Mn 鉱石で, その平均分析値はつぎのごとくである.

	Mn%	$SiO_2\%$	Fe%
A. 山口県産 Mn 鉱石	28.52	45.05	3.55
B. 同 上	25.75	46.80	1.52
C. 北海道産 Mn 鉱石	46.35	12.58	12.89

以上の鉱石について X 線回折および顕微鏡による調査を行なつた所鉱石の A はバラ輝石 $MnSiO_3$ が大部分を占めているが, 鉱石 B は Mn の一部は $MnSiO_3$ となつてはいるが, 残りの大部は Mn_2O_3 であり SiO_2 の大部は脈石として存在する. また鉱石 C は Mn 品位もよく SiO_2 の含量も鉱石 A, B に較べて少なく, Mn は Mn_2O_3 として存在している.

以上の天然 Mn 鉱石のほか電解マンガンを酸化させた MnO と純 SiO_2 をそれぞれ 50 モル%宛混合したものを N_2 気流中で熔融して作成した $MnSiO_3$ も実験に供した. さらに二酸化 Mn を 900°C で水素で還元した MnO と純 SiO_2 を混合したものも用いた.

III. 還元実験装置

後でのべるように Mn 酸化物は CO ガスによつて比較的容易に MnO まで還元せられるが, 約 1420°C 以上にならなければ金属 Mn に還元せられない. したがつて実験室的に作成した純 Fe-C 鉄鉄の中に Mn が還元するつぎのごとき反応は比較的低温で起るので, つぎの Fig. 1 に示すごとき装置を用いた.