

論 文

H₂ ガス, NH₃ 変成ガスおよび C₃H₈ 変成ガスによる 酸化鉄粉の還元について*

河合正雄**・木村 弘**・寺峰禎次***・竹村洋三****

On the Reduction of Iron Oxide Powder by H₂ Gas, NH₃ and C₃H₈ Cracking Gas.

Masao KAWAI, Hiroshi KIMURA, Teiji TERAMINE and Yozō TAKEMURA

Synopsis:

H₂, CO, H₂+CO, or a gas consisting mainly of CO and H₂ are used as reducing agent of the iron ores.

It is well known that various manufacturing methods of metallic iron, treated iron ores with gases have been recently investigated in Japan as well as abroad.

As a fundamental experiment of manufacturing of iron powder, studies were made on the reduction of hematite powder with H₂, NH₃ cracking, and C₃H₈ cracking gases. The results obtained are as follows;

- 1) The determining step of the reduction with H₂ gas is a chemical reaction between H₂ gas and iron oxide.
- 2) In the reduction processes, the reduction velocity is reduced when the Wüstite phase appeared.
- 3) When the iron oxide is cracked, the reduction velocity is accelerated.
- 4) The use of the temperature range of 550~560°C is advantageous, when the iron oxide powder is reduced with H₂ gas.
- 5) The reduction behaviour with NH₃ cracking gas is almost the same as with H₂ gas, but the reduction velocity is rather slower.
- 6) The reduction velocity at the early period is different from that at the later period, during which it becomes faster.
- 7) The reduction velocity with C₃H₈ cracking gas is the slowest among those of all the methods used here.
- 8) When fine hematite powder is sintered at above 800°C, it is necessary to increase the flow rate of reducing gas and to reduce it at about 800°C by the reduction with C₃H₈ cracking gas.

I. 緒 言

鉄鉱石の還元で使用されているガスは CO, H₂ の単独またはその混合ガスあるいはこれらのガスを主体とする他のガスとの混合ガスである。ガスにより鉄鉱石を処理して会属鉄を製造する種々の方法の開発が近時内外で盛んであることは周知のところである。

著者らも鉄粉製造の基礎実験として、H₂ ガス, NH₃ 変成ガス (H₂+N₂) および C₃H₈ 変成ガス (CO+H₂+N₂) による還元速度と温度との関係および還元機構につ

いて実験を試みた。

II. 実験装置および実験方法

実験に用いた装置は Fig. 1 に示すごとくである。Fig. 1 において反応管 (A) は直径 30mm, 長さ 350 mm の石英製であつて、反応管の下端より約 50mm の

* 昭和 36 年 10 月本会講演大会にて発表

** 大阪府立大学工学部, 工博

*** 大阪府立大学工学部,

**** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所

上方に直径 14mm, 高さ 8mm のニッケル籠 (B) を磷青銅のスプリング (C) およびニッケル線 (D) で吊すようにしている。試料の加熱は, 上下可動式のニクロム電気抵抗加熱炉 (E) で行ない, 反応管の外側に試料に接近して取付けたアルメルクロメル熱電対 (F) によつて, 反応温度を $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内に調節できる。また, 導入する還元ガスは約 300mm の導管 (G) にて予熱するようにしている。還元率の測定はスプリングの縮みを読取顕微鏡 (H) で読みとることによつて行なつた。使用した熱天秤の感量は 0.5mg である。

使用する還元ガスは, 水素の場合, 市販の水素ポンベより流量計, 飽和 KMnO_4 溶液および濃硫酸の洗滌ビンを通して還元炉に導入した。 NH_3 変成ガスの場合, 市販のアンモニアポンベより流量計, 粒状 KOH 充填乾燥塔, つぎに 900°C に加熱した Ni 触媒の変成炉を通して還元炉に導入した。また C_3H_8 変成ガスの場合, C_3H_8 ガスと空気とを流量計により 1:7.5 の混合比に混合した後これを粒状 CaCl_2 充填の乾燥塔, Ni 触媒を 900°C に加熱した変成炉および粒状 CaCl_2 充填の乾燥塔を通して還元炉に導入した。

実験操作は, 市販の純 Fe_2O_3 を 100~150 メッシュ粒度に篩い分けたものを 110°C で 2~3h 乾燥し, これを約 400mg ニッケル籠に精秤して反応管内に吊し, つぎの方法で還元を行なつた。

(1) H_2 による還元:

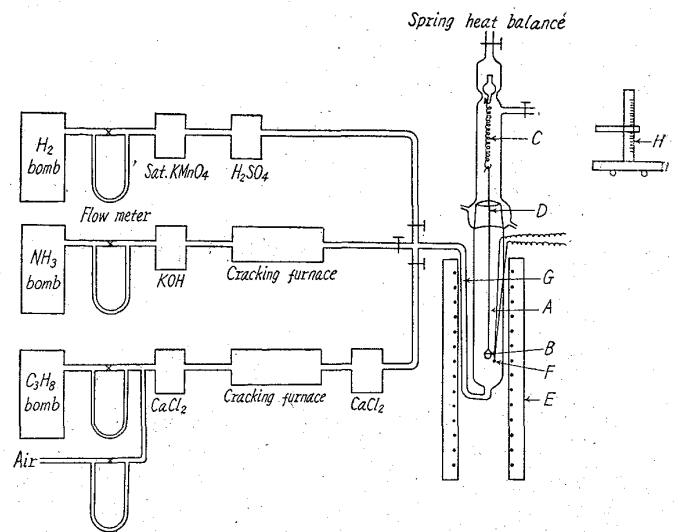
還元温度は $400\sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲で, 大体 20°C 間隔でつぎの二方法により還元を行なつた。

A) 試料を反応管 (A) 内に吊した後, 管内に所定流量の還元ガスを通して管内の空気を置換した後も同流量の還元ガスを流しながら, あらかじめ所定の還元温度より約 50°C 高く加熱した炉 (E) をひき上げて, 試料を急速に加熱して所定温度に達せしめてから読みとりを始める。

B) 試料を反応管内に吊した後, 還元ガスで管内の空気を完全に置換した後, 一旦ガスを止め, あらかじめ所定の還元温度より約 50°C 高く加熱した炉をひき上げて, 試料を急速に加熱して所定温度に達せしめてから, 再び所定流量の還元ガスを流しながら読みとりを始める。

(2) NH_3 変成ガスによる還元:

還元温度は $400\sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲で, 大体 20°C 間隔で還元を行なつた。また NH_3 変成ガスの流量はそれぞれ 100, 150 および 300 cc/mn とし, いずれの流量の場合も H_2 ガスの方法 (A) と同じ操作とした。なお



A: Reaction tube
B: Nickel cage
C: Spring of phosphor bronze
D: Nickel wire
E: Reduction furnace
F: Thermocouple
G: Inlet tube
H: Reading microscope

Fig. 1. Diagram of reduction apparatus.

変成ガス成分は ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) 混合ガスである。

(3) C_3H_8 変成ガスによる還元:

この場合は H_2 ガスの含有率が低く, また CO ガスを含むので還元温度はやや高い目とし, $700\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で, C_3H_8 変成ガスの流量をそれぞれ 200, 400 および 650cc/mn とした。いずれの流量の場合も H_2 ガスの方法 (A) と同じ操作とした。なお変成ガスの主成分は ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$) で, その分析結果は CO_2 0.2%, CO 23.3%, H_2 38.7%, CH_4 0.8%, N_2 Bal. である。

III. 実験結果および考察

(1) H_2 ガスによる還元

方法(A)によつて求めた還元曲線を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から判るように還元反応速度は温度の上昇と共に増大する。

酸化鉄を還元ガス (H_2 ガスまたは CO ガス) で還元すると, 種々の還元反応が同時に起り, 鉄-酸素系状態図および還元平衡図より明らかなように, 570°C 以下の温度では $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow$ 金属鉄と還元が進行し, 570°C 以上では $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Wüstite} \rightarrow$ 金属鉄と還元される。そして各還元段階の速度は異なり, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元速度はもつとも速く, $\text{Wüstite} \rightarrow$ 金属鉄の還元速度はもつとも遅いといわれるから酸化鉄を還元すると最外部は金属鉄, その内層は Wüstite , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の順となる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 金属鉄の還元の場合, その反応過程における体積変化¹⁾は

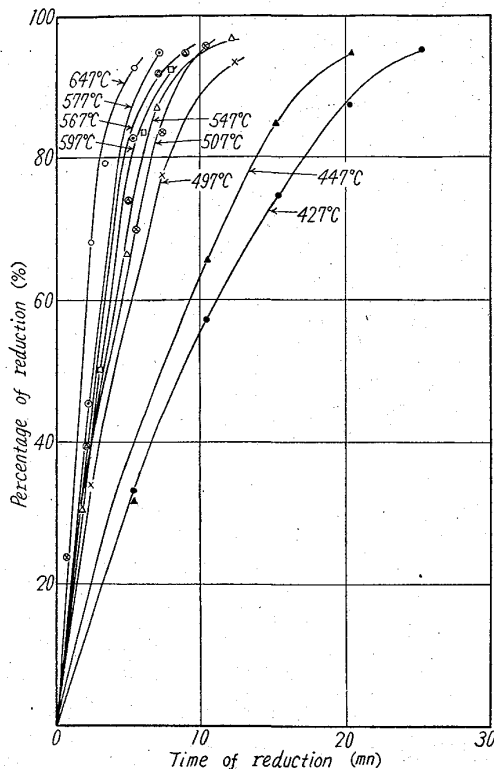


Fig. 2. Relation between reducibility and reduction temperature on the reduction of hematite powder in hydrogen at a flow rate of 200cc/mn.

Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Wüstite	金属鉄
100	→ 125	→	125
100	→ 125	→ 132	→ 127

であつて、Fe₂O₃が膨脹した急熱の場合は熱歪による亀裂も生ずる。

酸化鉄の還元ガスによる還元反応の機構は次の段階に分けて考えられる。

(a) 還元の初期

- (i) 還元ガスの酸化鉄表面への接触
- (ii) 酸化鉄と還元ガスとの不均一系化学反応
- (iii) 酸素飽和ガスの酸化鉄表面からの離脱

(b) 還元の進行した時

- (i) 還元ガスの金属鉄表面への接触, 吸着と金属鉄および低級酸化鉄相中の拡散
- (ii) 各級酸化鉄と還元ガスとの化学反応
- (iii) 酸素飽和ガスの気相中へ向つての拡散
- (iv) 酸素飽和ガスの金属鉄表面から気相中への離脱
- (v) その間高級酸化鉄相から低級酸化鉄相への酸素の拡散

本実験試料は酸化鉄の微粉であり、また亀裂発生の場合も考慮して固相中のガスの拡散を除外して(a)の場合



Photo. 1. Microphotograph of hematite powder. ×100 (2/3)

を想定し、一応(ii)の界面における化学反応が律速段階であると、酸化鉄の粒子が球状——本実験に使用した酸化鉄は Photo. 1 に示すごとく略々球形を呈する——であつて、反応が粒子の表面から中心部に向つて進行するものと仮定する。W. M. MCKEWAN²⁾によると、半径 r_0 、密度 d_0 なる酸化鉄粉が dt 時間に表面から dx のところまで還元され、 dw なる金属鉄が生成されたとする、単位時間当りの還元量は表面積に比例するから、最初の酸化鉄粒子の表面積を A 、還元ガスの温度、濃度および圧力に関する定数を K とすると、

$$dw/dt = K \cdot A \dots \dots \dots (1)$$

が成立する。

また還元によつて生成された金属鉄は $dw = dx \cdot d_0 \cdot A$ であるから、これを(1)式に代入して

$$dx \cdot d_0 = K \cdot dt \dots \dots \dots (2)$$

還元の進行速度 v は $v = dx/dt = K/d_0$ である。

$$\text{積分して } x \cdot d_0 = K \cdot t \dots \dots \dots (3)$$

つぎに半径 r_0 なる酸化鉄の粒子が表面から x のところまで還元された場合の還元率 R は、

$$R = \{4/3\pi r_0^3 d_0 - 4/3\pi (r_0 - x)^3 d_0\} / 4/3\pi r_0^3 d_0 = 1 - (1 - x/r_0)^3$$

$$\therefore 1 - (1 - R)^{1/3} = x/r_0 \dots \dots \dots (4)$$

(3)式と(4)式より

$$r_0 d_0 \{1 - (1 - R)^{1/3}\} = K \cdot t \dots \dots \dots (5)$$

ゆえに、上記仮定が正しいとすれば(5)式より $r_0 d_0 \{1 - (1 - R)^{1/3}\}$ と t は直線関係が成立するはずであり、またこの直線の勾配から単位時間、単位面積当りの還元量 K の値が求められる。

実験の結果によると、所定温度において測定された還元率 R と還元時間 t から $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$ と t の間には Fig. 3 に示すごとく直線関係がある。したがつて上記の仮定の正しかつたことが明らかであり、還元反応の

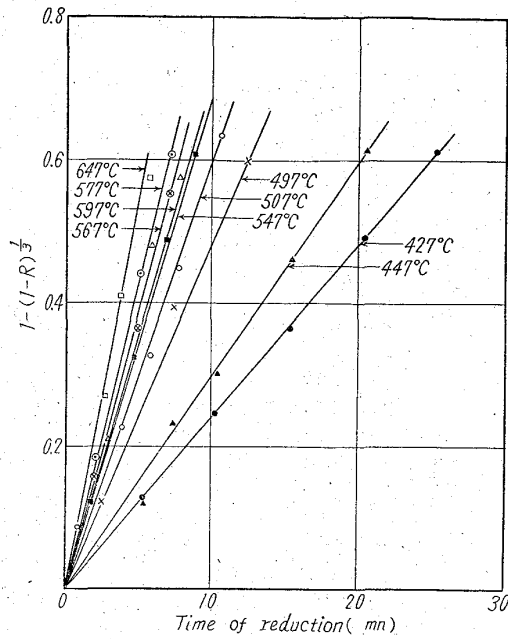


Fig. 3. Relation between reduction time t and $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ on the reduction of hematite powder in hydrogen by method(A). (200cc/mn)

律速段階は酸化鉄の表面とガスとの接触界面の化学反応速度であるといえる。そして速度定数の尺度となる K の値は一般に温度の上昇と共に急速に増大し、その増加する割合は低温側におけるものほど大きい。しかるに 597°C の直線の勾配と 577°C の直線の勾配の場合においては、この関係が逆になっているので、(B)の方法においてはこの温度付近をやや詳しく調査した。

Fig. 4 に(B)の方法によつた場合の $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ と t との関係を示す。この場合においても Fig. 4 より明らかなように、例えば 568°C の直線の勾配は 577°C の勾配よりも大きい。すなわち還元速度が大きい。

つぎに単位時間、単位体積当りの還元量 K の値と還元温度 T °C との関係を求めると Fig. 5 のごとくなる。

Fig. 5 によると、実験(A)においても(B)においても 570°C 付近までは還元温度の上昇と共に還元速度も上昇する。そして約 570°C より約 600°C までは還元速度が低下し、以後再び還元温度の上昇につれて還元速度の増大するのがみられる。すなわち 570°C (Wüstite 生成温度) を境として還元速度が反転し、つぎに 600°C より回復する。

反転現象、回復現象のあらわれる理由については一応つぎのごとく考えられる。前述のごとく、570°C 以下の温度では $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$ 金属鉄と還元が進行する。そして金属鉄も、 Fe_3O_4 も膨張による亀裂によつて比較的多孔質となり、 H_2 ガスや H_2O ガスの拡散に抵抗を示

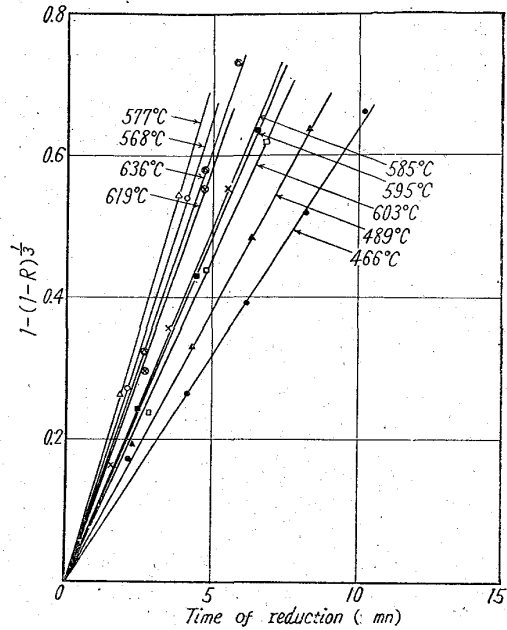


Fig. 4. Relation between reduction time t and $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ on the reduction of hematite powder in hydrogen by method(B). (200cc/mn)

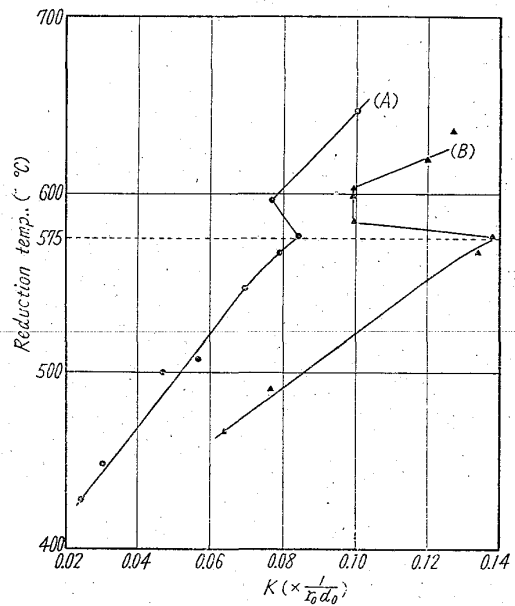


Fig. 5. Relation between reduction velocity constants K and reduction temperature T on the reduction of hematite powder in hydrogen. (200cc/mn)

さない状態で還元が進行する。したがつて酸化鉄と H_2 ガスの反応速度が還元反応速度全体を支配し、還元温度の上昇につれて還元速度も上昇する。しかるに 570°C を越すと $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$ Wüstite \rightarrow 金属鉄と還元が進行する。この場合 H_2 ガス還元により生成される Wüstite 層は緻密であつて H_2O ガスの脱出を妨害し反応速

度の遅延が起るものと考えられる。600°C 以上の温度においては生成 Wüstite 層は反応生成物である H₂O ガスの蓄積による圧力のため亀裂を生じはじめ、したがって H₂O ガスの脱出が容易となり、温度の上昇につれて再び還元速度が上昇するものと考えられる。

しかしながら Fig. 3 によると Wüstite 層が生成され、反応速度の反転、回復現象のあわわれる温度間においても $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ と t との間には直線関係があつて律速段階は依然として H₂ ガスと酸化鉄の不均一系反応であることを示し上記考察と一致しない。このことについてはさらに詳細に検討中である。

(2) NH₃ 変成ガスによる還元:

NH₃ 変成ガスの流量が 100, 150 および 300 cc/mn の場合について方法 (A) により実験した。NH₃ 変成ガスの流量 100 cc/mn の場合の還元曲線を Fig. 6 に示す。またこの場合の $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ と t との関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 から明らかなように、還元がある程度進行した後還元速度の増大があらわれていることが認められ、初期還元の関係直線と還元後半のそれとは中間に折点があつて、その折点の位置は大体において高温の場合ほど高還元率側にずれ、また同一温度においては

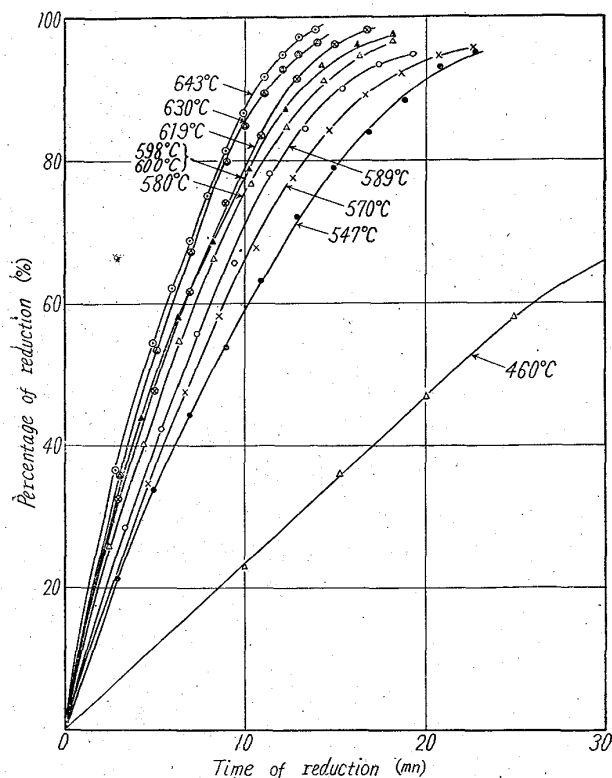


Fig. 6. Relation between reducibility and reduction temperature on the reduction of hematite powder in NH₃ cracking gas at a flow rate of 100cc/mn.

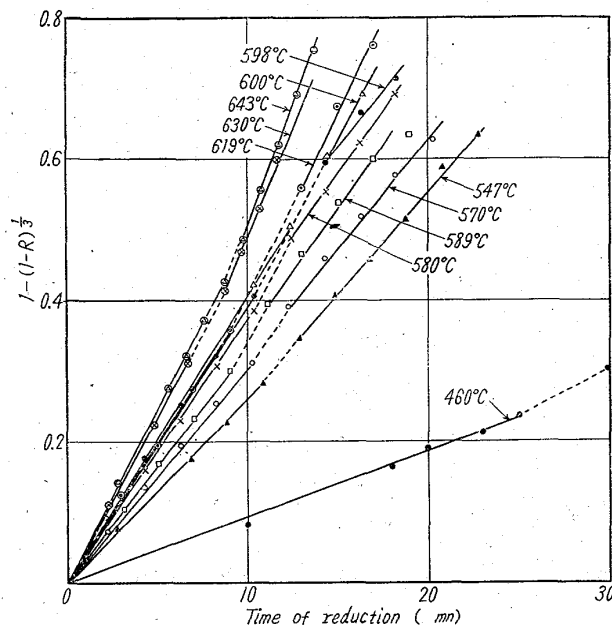


Fig. 7. Relation between reduction time t and $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ on the reduction of hematite powder in NH₃ cracking gas. (100cc/mn).

流量の大なるものほど (100cc/mn→150cc/mn→300cc/mn) 高還元率側にずれる傾向が認められた。すなわち迅速に還元するほど高還元率側にずれる。しかし初期還元、後期還元の何れも $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ と t との間には明らかな直線関係がある。

次に初期還元における単位時間、単位体積当りの還元量 K の値と還元温度 T °C との関係を各流量について求めると Fig. 8 のごとくなる。Fig. 8 によると、この場合も純 H₂ ガスと同様に温度の上昇と共に還元反応速度は増大するが、Wüstite 生成温度直上で反応速度の遅延あるいは停滞が認められ、600°C 付近より回復し、以後は順調に増大する。この傾向は NH₃ ガスの流量に関係なく

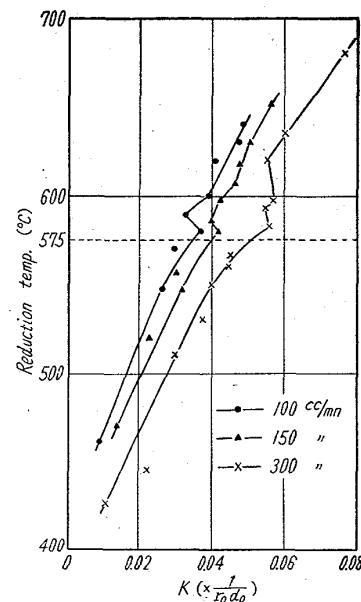


Fig. 8. Relation between reduction velocity constants K and reduction temperature on the reduction of hematite powder in NH₃ cracking gas at various flow rates.

認められる。

NH₃ 変成ガスの組成は (H₂+N₂) で水素分圧が 3/4 気圧, 残余が窒素で中性希釈ガスとして含まれている。したがって NH₃ 変成ガスによる還元は純 H₂ ガスによる還元よりも, 水素分圧が低いため還元速度は遅く, 例えば純 H₂ ガス還元の場合の単位時間, 単位体積当りの還元量 K の値と $T^{\circ}\text{C}$ との関係図 Fig. 5 と NH₃ 変成ガスによる還元の場合の Fig. 8 とを比較すると, ガス流量比は (NH₃ 変成ガス):(H₂ gas)=300:200 で, したがってまた純 H₂ ガス流量比においても NH₃ 変成ガスの方が大きく 225:200 であるが, NH₃ 変成ガスによる還元速度は非常に遅いことが明らかに認められる。

(3) C₃H₈ 変成ガスによる還元:

C₃H₈ 変成ガスによる還元実験を 200, 400 および 650 cc/mn の各流量について方法(A)により 700~850°C の温度範囲で行なった。C₃H₈ 変成ガスの組成は (CO+H₂+N₂) で CO を約 23% 含んでおり, 600°C 以下の低温では炭素析出のため還元は有効に進行し難いので比較的高温において実験を行なった。200cc/mn の場合の還元曲線を Fig. 9 に示す。またこの場合の $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ と t との関係を Fig. 10 に示す。

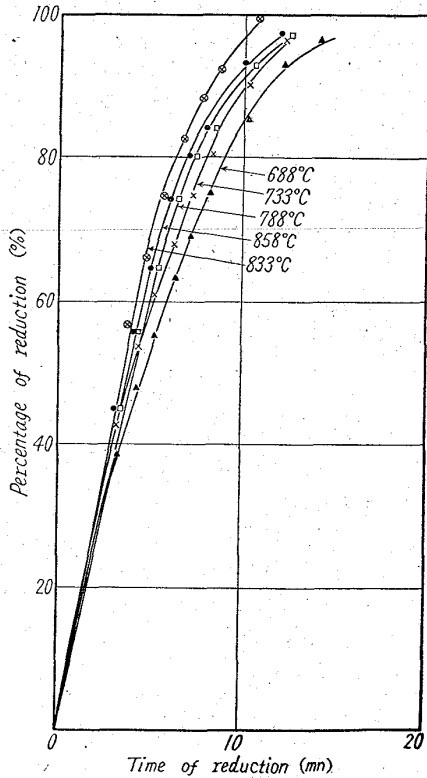


Fig. 9. Relation between reducibility and reduction temperature on the reduction of hematite powder in C₃H₈ cracking gas at a flow rate of 200cc/mn.

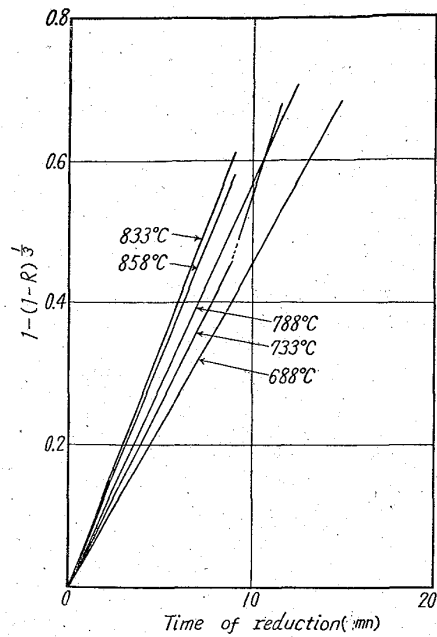


Fig. 10. Relation between reduction time t and $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ on the reduction of hematite powder in C₃H₈ cracking gas. (200cc/mn)

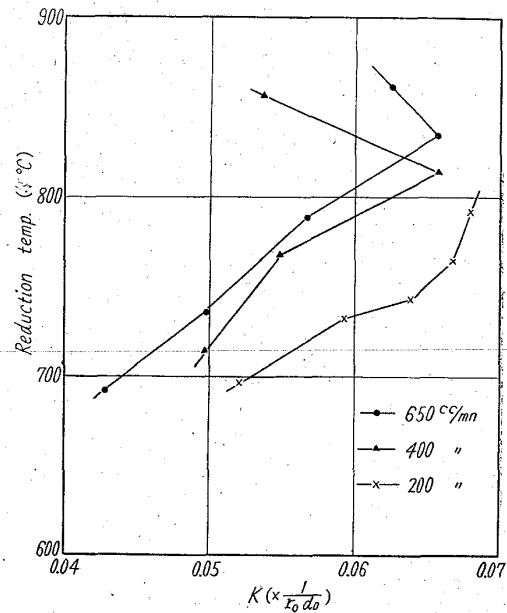


Fig. 11. Relation between reduction velocity constants K and reduction temperature T on the reduction of hematite powder in C₃H₈ cracking gas at various flow rates.

Fig. 9 および 10 よりわかるように, 還元反応速度は一般に温度の上昇と共に増大するが, 約 800°C 以上で反応速度の遅延を示している。このことは次の Fig. 11 において更に明らかである。

Fig. 11 は単位時間, 単位体積当りの還元量 K と還元温度 $T^{\circ}\text{C}$ との関係を C₃H₈ 変成ガスの流量 200, 400 および 650cc/mn の各場合について示した。前二者に

比べて還元温度が高い割合に還元速度は遅い。ガス流量の如何にかかわらず約 800°C 付近において反応速度の遅延現象を示し、それは流量の増大するほど高温側に移行する傾向が認められる。この遅延現象は H₂ ガスにおける場合と異なり、高温においてあらわれるものでありまた流量によつて移動することから、この遅延は粉状酸化鉄の焼結現象に起因するものと考えられる。

IV. 結 言

以上の実験結果より次のごとく結論される。

- (i) H₂ ガスによる微細な酸化鉄粉の還元の律速段階は H₂ ガスと酸化鉄の化学反応である。
- (ii) 還元過程において Wüstite 相があらわれる時は還元速度が低下する。
- (iii) 被還元体の亀裂は還元速度を速める。
- (iv) H₂ ガスによる酸化鉄粉の還元は 550~560°C の温度範囲を利用するのが有利である。

(v) NH₃ 変成ガスにより酸化鉄粉を還元する場合も純 H₂ ガスとほぼ類似の挙動を示すが、還元速度はかなり遅くなる。

(vi) NH₃ 変成ガスの場合は還元率の前半と後半で還元速度が異なり後半は速くなる。

(vii) C₃H₈ 変成ガスによる酸化鉄粉の還元速度は遅い。

(viii) 800°C 前後の温度で酸化鉄粉の焼結が起るので C₃H₈ 変成ガスによる還元はガス流量をやや多くし 800°C 位で行なうのが良い。

本実験費の一部は文部省科学研究費によるものであることを付記し感謝の意を表す。(昭和37年2月寄稿)

文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 299
- 2) W. M. Mckewan: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 218 (1960), p. 2

鉄鉱石の流動還元に関する研究*

大蔵明光**・徳田昌則**・松下幸雄***

Study on the Fluidized Bed Reduction of Iron Ores.

Akimitsu ŌKURA, Masanori TOKUDA and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The fluidized bed reduction of powdery iron ores has become the object of the authors' attention in view of special localized conditions in Japan and making practical use of domestic materials. In this experiment, fluidized bed reduction by hydrogen gas of one sample of hematite and magnetite was carried out on a laboratory scale.

The apparatus was designed so as to fluidize powdery iron ore by flat perforated grids or funnel type grids in a stainless steel pipe. Samples were extracted through a sampling tube at proper time intervals to investigate the effects of various factors on the reduction rate.

The results obtained were as follows:

- (1) The rate of reduction of hematite ore under atmospheric pressure reached 90% in 20 minutes at 600°C, and over 90% in only 10 minutes at 700°C and 800°C.
- (2) In the case of magnetite ore, the rate of reduction under atmospheric pressure reached 80% in 15 minutes at 600°C. Contrary to the former case, it became more difficult to reduce the ore at above 600°C
- (3) No distinct relation between the ore size and the reduction rate was observed.
- (4) When the hydrogen gas amount was slightly over the minimum value enough to complete fluidization, the reduction rate was increased remarkably. But the effect of hydrogen gas amount was a little even when it was more increased.
- (5) Using funnel type grids, the reduction time was shortened, therefore ore-treating

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 ** 東京大学工学部 *** 東京大学工学部 工博