

論 文

電気炉排ガスによる砂鉄の流動還元について*

田 中 稔**・永 野 恭 一***

Study on Reduction of Iron Sands by Waste Gas from an Electric Furnace on the Fluidized Bed.

Minoru TANAKA and Kyoichi NAGANO

Synopsis:

Studies were made on prereduction of iron sands by utilization of the top gas from an electric arc furnace. The reducing furnace was a two-stage fluidizing roaster. The upper stage was an oxidizing bed, while the lower stage was a reducing bed. The results obtained were as follows:

(1) Iron sands were reduced in batch operations. When the reducing gas was composed of 76.0% CO, 16.4% CO₂, and 7.6% H₂, the time for 50% reduction was about 180 mn at 900 °C. When the gas contained CO 97~98% and CO₂ 2~3%, it took about 90mn for 50% reduction.

(2) Continuous operations with the two-stage fluidizing roaster was very satisfactory. When the average holding time on the lower bed was about 360 mn in a reduction by a gas containing 76% CO, 16.4% CO₂, and 7.6% H₂, the degree of product of reduction was about 50% and the utilization degree of gas was only 4%. When the gas was composed of 97~98% CO and 2~3% CO₂, a reduced ore with the reduction degree of 60~70% was continuously produced. In this case, the average holding time was about 180 mn and the utilization of gas was increased to 9~10%.

I. 結 言

砂鉄を原料として電気銑を製造する場合、銑鉄 t 当り約 700m³ のガスが発生するが電気炉が開放型であるためにガスは無駄に放出されているものが多い。この排ガスの還元剤としての利用に関しては F. C. COLLIN and O. A. GRYTTE¹⁾ がロータリー・キルンを使用し、銑石を予備還元し電気銑 t 当りの電力、コークス消費量の低下について報告している。流動還元炉は他の還元炉に比して多くの特徴をもっているが砂鉄の流動炉による還元については報告がないのでわれわれは酸化および予熱と還元を行ないうる 2 段流動炉を使用して電気炉排ガスによって砂鉄を予備還元することを目的として実験を行なったのでこの結果について報告する。

II. 実 験 試 料

試料は天間林、飯岡、大畑産の磁選による鉄精銑でこれらの化学組成および粒度分布を Table 1 に示す。酸化度は金属鉄の酸化度 0%, Fe₂O₃ の酸化度 100% と

したときの原銑石の O₂ 量を示す。Fe₃O₄ の酸化度は約 89% であるので各砂鉄とも大体 Fe₃O₄ である。粒度分布においては天間林銑、大畑銑は大体同じようであるが飯岡銑は 150 mesh 以下が多くなっている。

III. 実 験 装 置

還元炉としては 2 段流動還元炉を使用した。装置の略は Fig. 1 に示す。還元ガスはまず電気銑製造のときの排ガスに近いものを使用した。これを製造するには H₂ は H₂ ボンベ、CO₂ は CO₂ ボンベを使用し、CO は CO 発生炉を使用した。CO 発生炉は内径 100mm、長さ 1250mm のステンレス製パイプの中に直径約 20 mm の木炭を充填しエレマにより 1000°C に加熱し下方から CO₂ を 15 l/mn で送入した。発生ガスは図に示したガスホルダーに溜めた後ブローア B₁ により流動炉

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表

** 資源技術試験所、工博

*** 富士製鉄株式会社中央研究所

Table 1. Chemical analysis and size distribution of iron sands.

	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	T.Fe(%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Oxidation degree (%)
Tenmabayashi	22.41	35.62	58.03	9.94	3.84	87.1
Ohata	20.50	32.91	53.41	8.82	11.41	87.1
Ioka	19.69	33.75	53.44	11.22	9.63	87.6

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

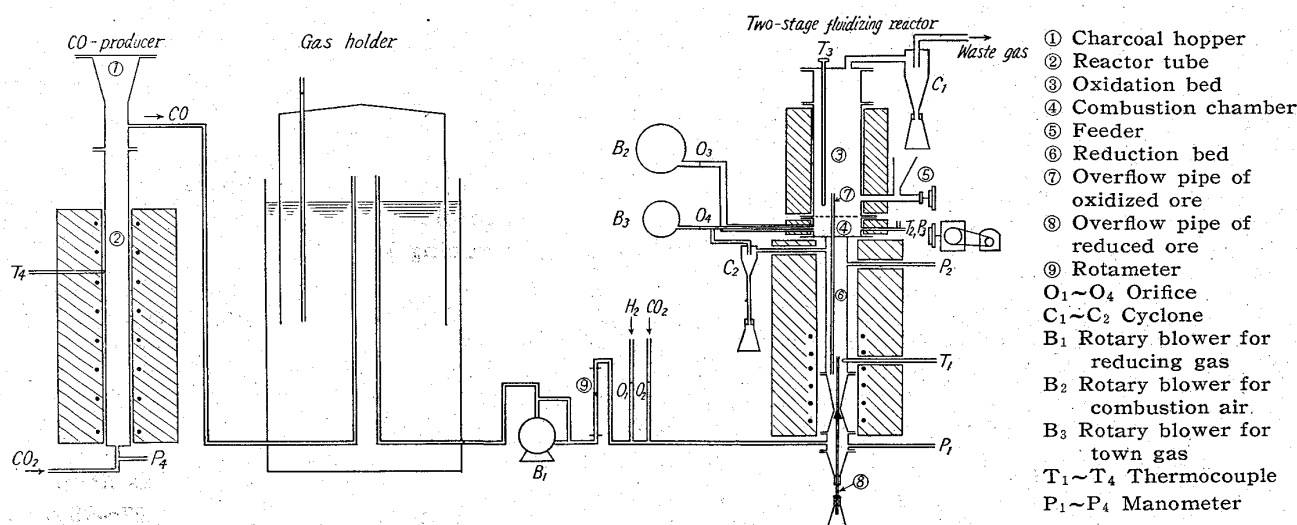


Fig. 1. Experimental apparatus.

に送った。木炭は消耗されるので一定時間ごとにホッパーから補給した。CO 発生炉からのガスは一定時間ごとに分析しその組成に応じて途中から H₂, CO₂ を混合してガス組成を調節し流動炉に圧送した。つぎに流動炉について説明すると、まず上段は内径 200mm, 高さ 630mm のステンレス製でバブル, キャップ型のグレートを持ちその下は燃焼室になっており, 下段還元層で還元を終った排ガスはサイクロン C₂ によりダストを分離した後, ブローア B₂ により送られる過剰空気により燃焼する。このバーナーは切線方向に取り付けており燃焼室温度 T₂ は 900~1000°C, 酸化層の温度は 800°C に保ち予熱, 酸化した。給鉄量は 500~1200g/h でスクリーンによつて行ない無段変速機で調節した。下段は内径 90mm, 高さ 750mm の同じステンレス製で下部にはグレートはなく頂角 30 度の円錐形をしている。還元層の温度 T₁ を 850~900°C に保つためにエレマにより外熱した。上段の酸化鉄は内径 10mm のステンレス製溢流管を通つて下段に落下する。このとき溢流管の下端はつねに下段流動層の中に入った状態に保持することが必要であつた。還元鉄は別の溢流管により連続的にとりだ

される。このとき再酸化を防止するため密閉容器に入れた。圧力は P₁~P₃ の 3 か所で測定した。また上段の酸化層の温度 T₃ を 800°C に保つには都市ガス 2m³/h の熱量を必要とするが還元排ガスのみでは熱量が不足するので都市ガスを補給した。また還元ガス中の CO₂ は還元速度に大きな影響をおよぼすのでこれを少なくした場合の実験を行なつたが CO 発生炉において CO₂ 10% 以下のガスをつくることは困難であつたので排ガスを燃焼室で燃焼させずもう一度 CO 発生炉に循環して CO₂ 2~3% の還元ガスを得てそのガスを還元層に循環した。このときは上段は都市ガスのみを燃焼させて加熱した。

IV. 実験方法

まず砂鉄の還元性をみるために下段の還元層のみを使用してバッチ試験を行なつた。Fig. 1 の (7) に示した酸化鉄の溢流管から生鉄 1000~1500g^r を下段に入れ所定温度に昇温後還元を開始した。還元試料は Fig. 1 の (8) に示した溢流管を下げて鉄石を落下させ N₂ で置換した 300cc の三角フラスコ中に採取した。試料採取は 15~30mn ごとに行なつた。バッチによる実験結果にも

とずき連続酸化—還元実験を行なった。この場合には還元鉱石を下段に 2500 g, 上段に酸化鉱石を 3000 g 装入し, 所定成分に調整した還元ガスを下段に送風する。上段にはすぐに空気を送入して還元排ガスを燃焼させた。温度の上昇をまたず給鉄を開始すると酸化鉄は溢流管を通って還元層に落下し, 還元鉄は Fig. 1 の (8) に示す溢流管を通って三角フラスコ中に溢流を始める。給鉄開始後約 30mn で酸化層の温度, 還元層の温度, 還元鉄の排出量, および各個所の圧力は変動が少なくなり定常状態になった。その後 4~7h 操業を続けて下段煙灰と溢流鉄の合計が大体 4.0kg 以上に達し還元排ガスの組成に変動が認められなくなった後, 上段の煙灰, 下段溢流鉄, 下段煙灰を新しい三角フラスコ中に採取した。上段溢流鉄の試料は連続実験中には採取できないので実験終了後すぐに上段に設けた掃除口を開けて試料を採取した。上段からの試料は T.Fe, Fe⁺⁺ を分析して酸化度を求め, 下段からの試料は金属鉄, Fe⁺⁺, T.Fe を分析して還元率を求めた。還元鉄の金属鉄, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ の分析は昇汞—ヨードアルコール法²⁾ によって行なった。

V. 実験結果

1) 還元率と還元時間との関係

Fig. 2 は炉の還元層のみを用いて CO 76%, CO₂ 16.4%, H₂ 7.6% の還元ガスで天間林, 大畑, 飯岡の各砂鉄を 850°C, 900°C で還元したときの還元率と還元時間との関係を示す。このときのベツトにおけるガス流速は天間林鉄, 大畑鉄は 36cm/s, 飯岡鉄 30cm/s で充填鉄石量は 1000 g である。これによると還元反応は始めから還元率と還元時間との関係が大体直線的に進行し還元温度 900°C の場合の還元速度は 850°C のときに比較して約 2 倍程度大となっている。すなわち天間林鉄においては昇温後 3h で 850°C のとき還元率 29.8% に対し, 900°C では 56.5%, 大畑鉄においては還元時間 2h で 850°C 還元するとき還元率 29.7% に対し 900°C 還元では 55.1%, 飯岡鉄においては 3h 還元で 850°C のとき還元率 42.0% に対し 900°C では 59.4% であつた。得られた各砂鉄の還元鉄の化学組成を Table 2 に示す。Fig. 3 は CO₂ 2~3%, CO 97~98% の還元

ガスで各砂鉄を 900°C で還元したときの還元率と還元時間との関係を示す。還元ガス中の CO₂ 濃度は還元速度に大きな影響をおよぼすので CO₂ を少なくした場合の実験を行なったものである。これによると還元率と還元時間との関係が始めより大体直線的に進行する点は前の場合と似ているがかなり還元速度が大になっている。すなわち約 50% の還元率をうるのに天間林鉄は還元時間 90mn を要し前のときの約 55%, 飯岡鉄は 90mn を要し前の場合の 56%, 大畑鉄は 90mn で 80% と還元時間が短かくなっている。つぎにこの実験で得た還元率 65% 程度の還元鉄の化学成分を Table 3 に示した。

2) 連続還元実験結果

バツチ実験結果にもとずいて 2 段流動炉による酸化—還元連続実験を行なった。還元鉄の還元率は 50~60%

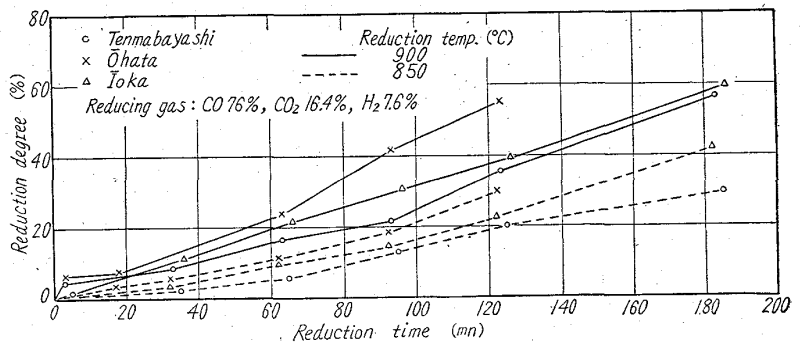


Fig. 2. Relation between reduction time and reduction degree.

Table 2. Chemical composition of reduced iron ores.

	Reduction degree (%)	Metallic Fe (%)	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	T.Fe (%)
Tenmabayashi	56.5	33.70	25.77	8.57	68.04
Ohata	55.1	29.58	28.40	6.23	64.21
Ioka	59.4	31.69	23.69	6.07	61.45

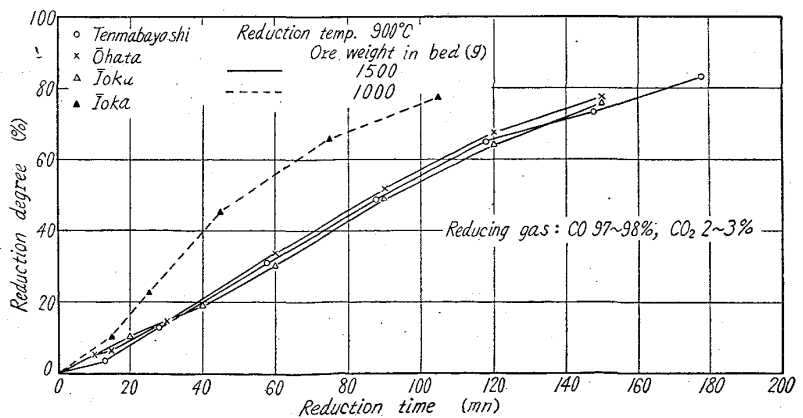


Fig. 3. Relation between reduction time and reduction degree.

Table 3. Chemical composition of reduced iron ores.

	Reduction degree (%)	Metallic Fe (%)	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	T.Fe (%)
Tenmabayashi	65.2	41.16	24.85	5.02	71.03
Ohata	67.3	40.19	20.78	4.92	65.89
Ioka	65.7	36.47	24.67	2.80	63.94

のものを得ることを目標とした。その理由は還元率50~60%で砂鉄中の Fe⁺⁺⁺ は少なくなるため還元反応は大部分 FeO→Fe の反応となる。したがってガス利用率は低下し還元速度も小となるためである。

(i) Co 76%, H₂ 7.6%, CO₂ 16.4% のガスによる連続還元実験結果

実験結果は Table 4 に示す。還元層の温度はすべて 900°C である。燃焼室の温度は 980~985°C で酸化層は 800°C で実験した。給鉱量は No.1 のみ 1000 g/h で他は大体 500 g/h である。上段酸化層の平均滞留時間と酸化度との関係をみると滞留時間の大小は酸化度に大きな影響はない。また溢流鉱と煙灰の酸化度は大体同程

度で原鉱石に対して6~10%高くなった。還元層の滞留時間は還元率 50% 程度をうるためにバッチ実験のときの約2倍の 300 mm位になるようにした。この結果天間林鉱は滞留時間 304mn で還元率 47.8%, 大畑鉱は 290mn で 55.7%, 飯岡鉱は 358 mn で 51.1% の溢流鉱を連続的にえた。

またこの場合溢流鉱と煙灰の還元率は大体同程度であった。なお No. 2 は上段から下段に通じる溢流管がつかまって上段の鉱石量が増し下段は酸化鉱の給鉱がなかつたために還元率は 71.7% と高くなったものである。No. 6 は飯岡鉱の粒度が小さいために上段溢流管の高さが低く鉱石量が少なくなつて操業が順調でなかつた。上段のガス流速は天間林鉱, 大畑鉱は大体 50cm/s 前後であるが飯岡鉱のみは粒度が小なるため 40cm/s とした。下段のガス流速は大体 35~38cm/s である。これはセルロイド模型による実験結果を参考として求めた流速である。還元鉱の排出量と還元率から求めた CO, H₂ 消費量と送入 CO, H₂ 量の比をガス利用率とすると表に示す

Table 4. Results of continuous reduction.

Kinds of iron sand		Tenmabayashi			Ohata		Ioka	
No. of experiment		1	2	3	4	5	6	7
Temperature (°C)	Lower bed	900	900	900	900	900	900	900
	Combustion chamber	980	985	985	985	985	985	985
	Upper bed	800	805	800	805	800	800	800
Ore weight in bed (g)	Upper bed	2450	2850	2540	2360	1830	800	1500
	Lower bed	2520	1720	2030	2320	1790	1760	2145
Weight of feed (g/mn)		16.7	8.3	8.4	13.3	8.3	8.3	8.3
Average holding time (mn)	Upper bed	152	—	302	177	220	—	181
	Lower bed	189	—	304	224	291	—	358
Gas velocity (cm/s)	Upper bed	50	—	51.7	52.0	46.1	—	40
	Lower bed	36.4	36.4	36.4	38.0	37.6	34.8	34.4
Volume of city gas (l/mn)		30	24	18	17	17	19	16
Volume of air (l/mn)		194	194	194	194	165	152	144
Oxidation degree in upper stage (%)	Overflow product	92.6	—	93.9	95.6	95.3	97.2	96.5
	Carryover product	91.7	—	93.2	93.9	94.1	93.2	94.7
Reduction degree (%)	Overflow product	24.4	71.7	47.8	33.0	55.7	36.5	51.1
	Carryover product	26.4	73.4	50.1	35.7	56.5	38.8	53.4
Utilization degree of gas (%)		4.14	—	4.31	3.94	4.16	—	4.4
Products (g/h)	Carryover in upper stage	120	35	40	120	70	60	55
	Overflow in lower stage	750	200	300	507	270	185	200
	Carryover in lower stage	50	50	100	115	100	105	160

(Composition of reducing gas: CO 76%, H₂ 7.6% and CO₂ 16.4%.)

Table 5. Results of continuous reduction.

Kinds of iron sand		Tenmabayashi	Ōhata	Īoka
No. of experiment		1	2	3
Temperature (°C)	Lower bed	900	900	900
	Combustion chamber	930	920	940
	Upper bed	800	800	810
Ore weight in bed (g)	Upper bed	2900	2800	2150
	Lower bed	2350	2140	1960
Weight of feed (g/mn)		16.7	16.7	20.0
Average holding time (mn)	Upper bed	174	168	107
	Lower bed	188	171	122
Gas velocity (cm/s)	Upper bed	47.6	47.6	43.9
	Lower bed	36.4	36.4	30.0
Volume of city gas (l/mn)		35	35	30
Volume of air (l/mn)		200	200	186
Oxidation degree in upper stage (%)	Overflow product	90.9	93.5	94.4
	Carryover product	91.4	93.4	92.6
Reduction degree (%)	Overflow product	66.1	67.5	59.6
	Carryover product	65.5	68.2	61.8
Utilization degree of gas (%)		9.15	9.32	10.7
Products (g/h)	Carryover in upper stage	130	100	210
	Overflow in lower stage	720	680	700
	Carryover in lower stage	30	70	150

(Chemical composition of reducing gas: CO 97~98% and CO₂ 2~3%)

ごとく各鉱石とも 4% 程度で低い値であった。

(ii) CO 97~98%, CO₂ 2~3% のガスによる連続還元実験結果

前述の実験の結果、ガス利用率は約 4% と低いのでこれを高くするためには還元温度をさらに高くするか、還元ガス量に対する処理鉱石量を大にするか、ガス中の CO₂ 濃度を小にするかである。還元温度を高くすると焼結の恐れがあるため CO₂ 2~3% に下げた連続実験を行なった。この結果を Table 5 に示す。還元層、酸化層の温度は前のときと同じである。還元層の排ガスは上段で燃焼させることなく CO 発生炉に循環した。給鉱量は還元層の平均滞留時間を 120~180mn にするために 1000 g/h ~ 1200 g/h とした。前の場合の約 1/2 の滞留時間で溢流鉱、煙灰とも還元率 60~68% のものがえられた。ただガス利用率は 9~10% と前の場合の 2~2.5 倍高くなっている。

以上の実験結果から電炉排ガス中の CO₂ 濃度を 2~3% に下げることによって同じ還元温度で処理量、ガス利用率を 2 倍程度大にすることができた。したがって電

炉排ガス中の CO₂ はなんらかの方法によつて除去することが必要である。

3) 還元鉱の再酸化

以上述べた処理によつて得た還元鉱をただちに電気炉に使用する場合においてもまた貯蔵するかあるいは電気炉に装入する前に団鉱する場合にも再酸化を十分注意する必要がある。したがって再酸化の状態について実験した。

(i) 空気中の各温度における酸化時間と還元率との関係

Fig. 4 は熱天秤を使用して天間林鉱の還元率 47.8% の還元鉱を試料としてそれに乾燥空気 200cc/mn を流した場合における再酸化状態を示す。この図からわかるように 100°C では全然酸化しない。200°C では始めの 1 mn において還元率が約 1% 低下するのみで以後酸化しないことが認められた。300°C では始めの 3mn で還元率は約 6% 低下し、400°C では 5mn で約 9% 下り以後時間の経過とともに少しずつ低下して 70mn では 13% 近く下つた。以上の結果 900°C で還元した天間林鉱の

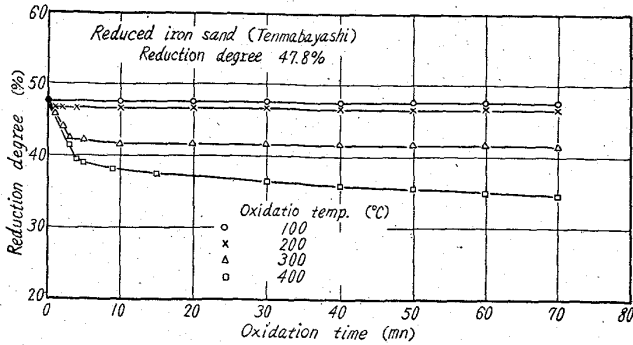


Fig. 4. Relation between reduction degree and oxidation time of the reduced iron sands at different temperatures.

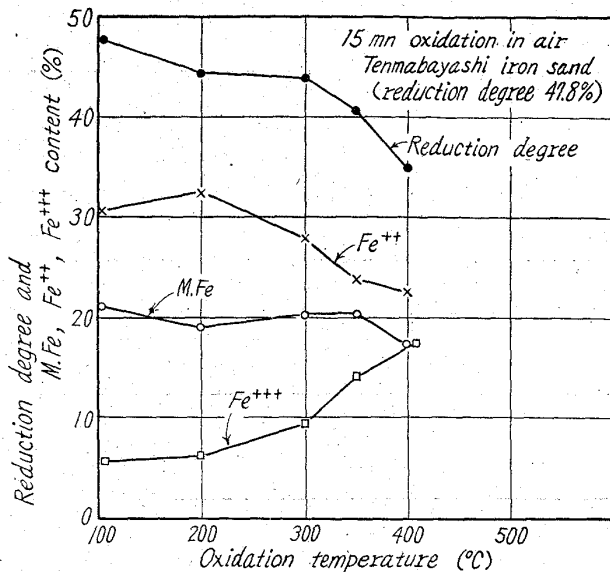


Fig. 5. Relation between M.Fe, Fe^{++} , Fe^{+++} content and oxidation temperature.

還元鉱は $200^{\circ}C$ 以下ではほとんど再酸化しないことが認められた。

(ii) 再酸化温度と金属鉄, Fe^{++} , Fe^{+++} との関係
熱天秤によつて還元率の低下について検討したがこれが金属鉄, あるいは Fe^{++} の酸化のいずれによるもので

あるかを知るために管状炉を使用して実験を行なつた。試料は天間林鉱の還元率 47.8% のものでありこれを約 $1g$ 空气中で $15mn$ 酸化させた。この結果を Fig. 5 に示す。これによると $350^{\circ}C$ までは金属鉄はあまり酸化しないが Fe^{++} の酸化が著しい。したがつて Fe^{+++} は逆に増加している。還元率の低下と各成分の変化を比較すると酸化温度 $350^{\circ}C$ までの還元率の低下は主として Fe^{++} の酸化に原因するものであることが認められた。

VI. 結 言

電気鉄製造の排ガスを利用して2段流動炉により酸化還元実験を行なつた結果、還元温度 $900^{\circ}C$ のときバツチ試験による還元時間の大体2倍すなわち6hの滞留時間で還元率 50% 程度のものを連続的に得ることができた。このときのガス利用率は 4% 程度で低いため排ガス中の CO_2 濃度を $2\sim 3\%$ に下げて還元した結果滞留時間約 $2\sim 3h$ で還元率 $60\sim 70\%$ のものが連続的に得られガス利用率は $9\sim 10\%$ に上昇した。また還元温度を高くし、処理鉱石当りの還元ガス量を少なくすればガス利用率はさらに高くすることができると考えられる。還元鉱の再酸化実験においては空气中では $200^{\circ}C$ 以下では酸化しにくく、 $200^{\circ}C$ 以上では酸化するがこの場合金属鉄の酸化よりも Fe^{++} の酸化の方が著しいことが認められた。

終りに本研究は特殊製鉄協会からの研究費によつて行なわれたもので深く謝意を表す。なお研究遂行にあたり有益な御助言をいただいた資源技術試験所木内第二部長、清第二課長に深謝する。(昭和37年4月寄稿)

文 献

- 1) F. C. COLLIN, O. A. GRYTING: J. Metals 8 (1956), P.1464~1468
- 2) 村田義夫, 笠岡成光: 分析化学, 7 (1958), P.50~52