

水性ガスによる砂鉄の流動還元について*

田 中 稔**・森 川 薫 淳***

On the Reduction of Iron Sands by Water Gas in a Fluidized Bed.

Minoru TANAKA and Masakiyo MORIKAWA

Synopsis:

Studies were made on the reduction of iron sands by water gas. The reducing furnace used was a two-stage fluidizing roaster.

The results obtained were as follows:

1. In batch operations, the rate of reduction in fluidized beds was mainly controlled by the gas/ore ratio. The streaming gas velocity had no effect on reduction.
2. The utilization of gas was increased with a decrease of the gas/ore ratio.
3. Continuous operation of this two-stage roaster was very satisfactory.

The heat-input in a reduction bed was only 10% of the latent heat of combustion gas for heating the outside of a reduction bed.

I. 緒 言

近時、直接製鉄法の発展にともない鉄鉱石を H_2 ガス、コークス炉ガス、天然ガスを変成したガスなどにより各種の還元炉を使用して還元を行なった多くの報告^{1)~6)}がある。電気炉排ガスによる砂鉄の予備還元についてはすでに発表⁷⁾したが、本報告では砂鉄から海綿鉄を製造し粗鋼をうることを目的として実験した。

II. 実験装置および方法

i) 試 料

流動還元を使用した砂鉄は千葉県飯岡産の砂鉄である。この化学組成および粒度分布は Table 1 に示す。

ii) 実験装置

バッチ試験においては前報⁹⁾の電気炉排ガスによる砂鉄の還元を使用した流動炉の下段還元炉を用い、連続実験には直径 200mm の 2 段流動炉を使用した。この炉の概略を Fig. 1 に示す。上段は酸化層で直径 180mm、高さ 1000mm でグレートの下部は燃焼室となつている。燃焼用空気は図中⑭に示す熱交換器を通り⑩のバーナーからグレートの下部に入る。下段還元層は内径 200mm、高さ 1500mm でグレートはなく頂角 30 度の円錐となつている。また熱膨張による炉の損傷を防止するために⑳に示す expansion flange を使用した。還元ガスは後述するガス予熱炉を通つて⑮から還元層に入る。還元層を通つた排ガスは⑬のサイクロンで微粉鉄を分離した後一部は上段燃焼室で燃焼させ、また⑭の熱交

Table 1. Chemical composition and size distribution.

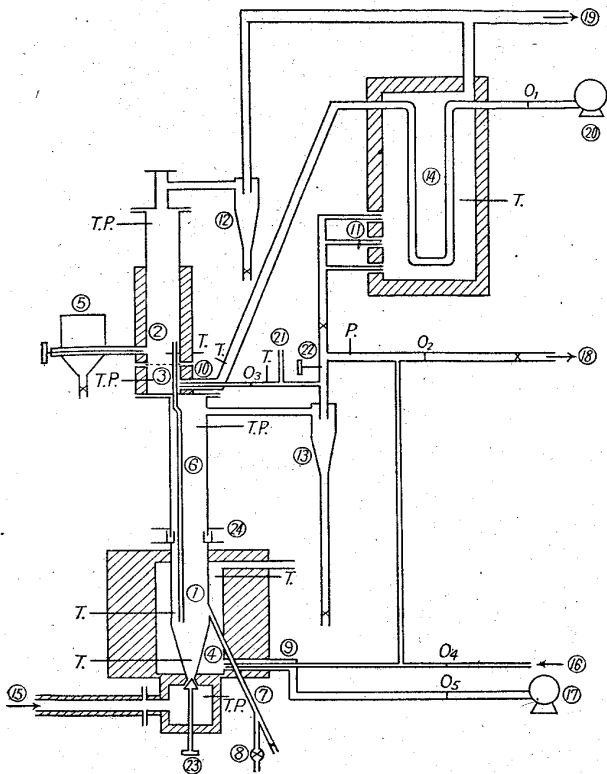
	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	T.Fe (%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	
Ioka iron sand	24.77	32.01	56.78	11.08	6.51	
Mesh	48 ~65	65 ~100	100 ~150	150 ~200	200 ~250	-250
Fe ⁺⁺ (%)	19.90	22.68	23.41	26.37	25.82	28.21
Fe ⁺⁺⁺ (%)	29.84	31.01	32.68	32.54	34.56	31.00
T.Fe (%)	49.7	53.69	56.09	58.91	60.38	59.21
Mesh	+65	65~100	100~150	150~200	-200	
Ioka iron sand (%)	4.9	15.3	51.3	18.8	9.5	

換器および下段還元層の外熱に使用できる。砂鉄は⑤のスクルー・フィーダー (容量 10kg/h) によつて上段に入り、20~30mm 間 800°C で予熱、酸化された後 3/4" の溢流管を通つて下段に落下し約 200mm 還元層に滞留した後⑦の排出管を経て⑧のロータリー・バルブによつて連続的に密閉容器中に排出される。Fig. 2 はガス予熱炉の略図である。外径は 1346mm、高さ 2000mm で断熱煉瓦、耐火煉瓦で内張りした。内径は 400mm

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

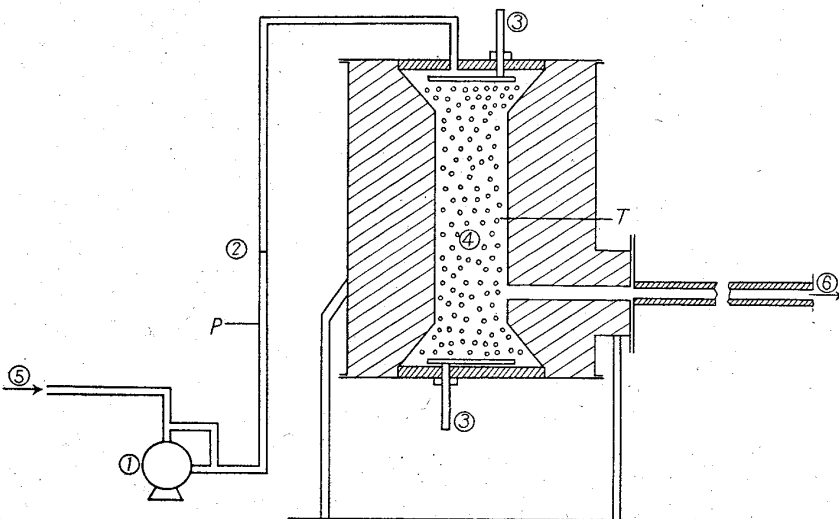
** 資源技術試験所 工博

*** 資源技術試験所



- ① Reduction bed
- ② Oxidation bed
- ③ Combustion chamber of upper bed
- ④ Combustion chamber of lower bed
- ⑤ Feeder
- ⑥ Overflow pipe of oxidized ore
- ⑦ Discharge pipe of reduced ore
- ⑧ Rotary valve
- ⑨~⑪ Burner
- ⑫~⑬ Cyclone
- ⑭ Preheater of air
- ⑮ Inlet of gas
- ⑯ Inlet of city gas
- ⑰ Blower
- ⑱~⑲ Outlet of gas
- ⑳ Blower
- ㉑ Sampling hole of gas
- ㉒ Diaphragm valve
- ㉓ Stopper
- ㉔ Expansion flange
- T: Thermocouple
- P: Manometer
- O₁~O₅: Orifice

Fig. 1. Two-stage fluidizing roaster for reduction.



- ① Blower
- ② Orifice
- ③ Electrode
- ④ Packed bed with coke
- ⑤ Inlet of water gas
- ⑥ Outlet of hot gas
- T: Thermocouple
- P: Manometer

Fig. 2. Preheater of reducing gas.

Table 2. Experimental conditions.

Batch test:

Composition of water gas (%)	CO ₂ 3.0~4.0 CO 35.0~39.0 H ₂ 44.0~48.0
Reduction temperature (°C)	900±10, 950±10
Gas velocity (cm/s)	20.0~40.0
Ore weight in bed (kg)	1.0~4.0

Continuous test:

Composition of water gas (%)	CO ₂ 3.0~4.0 CO 35.0~39.0 H ₂ 44.0~48.0
Oxidation temperature (°C)	800±15
Reduction temperature (°C)	900±10, 950±10
Feed weight (kg/h)	6.0~8.0
Gas velocity (cm/s)	57.0~59.4
Gas volume (m ³ /h)	15.0

で約 15mm 大のコークスを充填し上下に電極を設けて加熱した。水性ガスはコークス充填層を通つて還元炉へ圧入される。本実験に使用した水性ガスは Tully ガス発生炉 (容量は 1500 m³/day) によつて製造した。発生ガスは約 300m³ のガスホルダーに貯めて使用した。

iii) 実験方法

まずバッチ試験を行ない還元率と還元時間の関係、単位鉄石当りのガス量、ガス流速の還元速度におよぼす影響を検討した。これらの結果にもとずき大型炉による連続実験を行なつた。実験条件は Table 2 に示した。還元温度は 900°C, 950°C として還元率の高いものを得られるようにした。連続実験においては酸化温度を 800°C としたがこれは温度を 900°C としても砂鉄の酸化度の上昇に大きな差が認められなかつたためである。ガス流速は Table 1 の粒度分布から計算によつて終端速度を求め実験値も考慮して決定した。

(a) 試料採取方法——バッチ試験

においては N_2 ガスによつて流動させながら所定温度まで昇温させた後水性ガスにきりかえて還元を開始し一定時間ごとに炉の下方から試料を採取した。連続実験においては上段に鉱石 4.0 kg, 下段には還元鉄 20.0 kg を充填し所定温度に昇温後給鉄を開始した。炉の各部の圧力, 温度, 排鉄量が一定になつてから 6~8 h 操業し初めの充填鉄石が完全に排出された後試料を採取した。また操業に入つてから一定時間ごとにガス分析を行ない排ガスの分析値に変動が認められなくなつたときから操業が定常状態に入つたものとした。

(b) 還元率の決定——還元率を決定するには化学分析によらねばならないが昇汞—ヨードアルコール法は時間がかかるので本実験では酸化法によつて還元率を求めることとした。計算方法はつぎのごとくである。

$$\text{還元率}(\%) = (W_2 - W_3(b/a)) \times 100 / bW_1$$

W_1 : 原鉄石 1 g 中の O_2 重量 (g)

W_2 : 還元鉄 1 g を酸化したときの重量増加 (g)

W_3 : 原鉄石 1 g を酸化したときの重量増加 (g)

a : 原鉄石の全鉄 (%)

b : 還元鉄の全鉄 (%)

つぎに分析から求めた還元率と酸化法によつて求めた還元率とを比較するとマッフル炉中で O_2 を 400cc/mn 流しつつ 60mn 酸化すれば化学分析による還元率とほぼ等しい還元率がえられるので操作の迅速な点を勘案し便法として酸化法によつて求めた。

(c) ガス利用率——これは入ガスと排ガスの分析値から求められるが, 本実験においては還元によつて生成した H_2O と CO が反応する水性ガス反応 ($H_2O + CO = H_2 + CO_2$) が酸化鉄を触媒としておこると考えられるためガス分析から求めず還元率から利用率を求めた。計算方法はつぎのごとくである。

$$2aV_1 / V_0 t = \text{ガス利用率}(\%)$$

V_0 : 送込ガス中に含有される $CO + H_2$ 量 (l/mn)

t : バッチ試験においては $a\%$ の還元率に達するに要する時間 (mn)

連続試験においては還元率 $a\%$ のものを連続的にうるから $t = 1$ となる。

V_1 : 鉄石中の全 O_2 量 (l)

バッチ試験においては V_1 は初めの充填鉄中の全 O_2 量 (l)

連続試験においては単位時間当りの給鉄中の全 O_2 量 (l/mn)

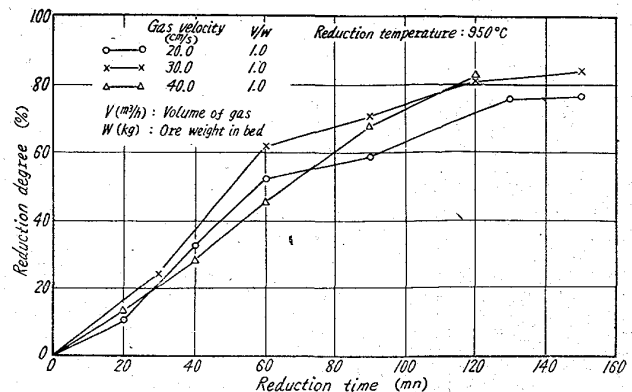


Fig. 3. Relation between reduction degree and reduction time in case of $V/W=1.0$.

a : 還元率 (%)

III. 実験結果

i) 小型流動炉によるバッチ試験

流動還元において鉄石とガスとの接触は良好であるがガス利用率の点からみると還元平衡値の利用率に比してかなり低いのが普通である。一定量の鉄石を流動層に充填して送込ガス量を変化させた場合, ガス量が増すとともに還元速度も大となる。これはガス流速, 鉄石当りのガス量のいずれの影響かをみるために鉄石 1 kg 当りのガス量を一定とし流速を変化させた実験, ガス利用率と $V(m^3/h)/W(kg)$ との関係, 粒度別の還元率などについて実験した。Fig. 3 は還元温度 $950^\circ C$, $V/W=1.0$ のときの還元率, 還元時間とガス流速との関係を示す。これによると流速を $20.0 \sim 40.0$ cm/s に変化させても V/W が一定であれば還元率は大体同じようであつた。つぎに還元温度 $900^\circ C$ の場合についての結果を Fig. 4 に示す。この図においても Fig. 3 と同じ傾向が認められた。また $V/W=1.0$ の外に $V/W=0.5$ のときも流速の影響は認められなかつた。 V/W を $2.0, 4.0$ にしたとき急速に還元速度は大となつた。この結果からガ

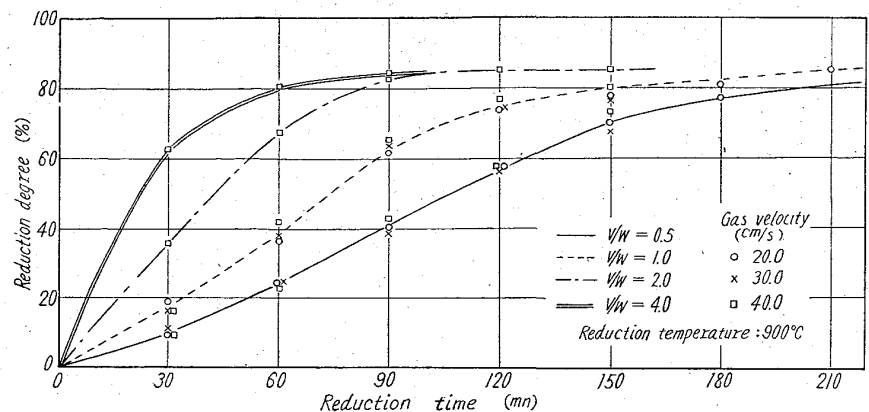


Fig. 4. Effect of gas velocity and V/W on reduction rate.

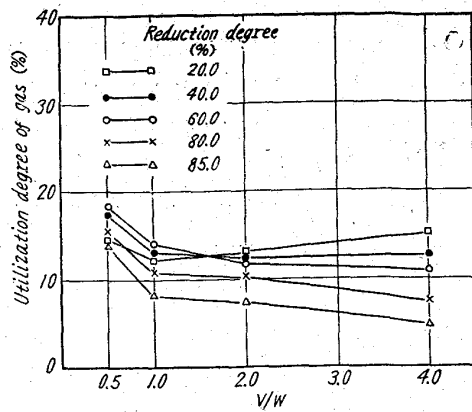


Fig. 5. Relation between utilization degree of gas and V/W .

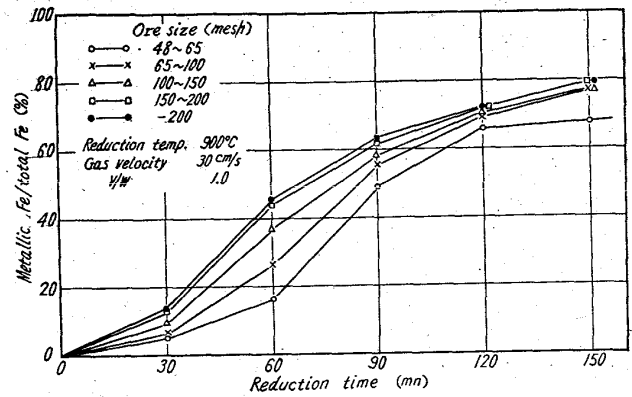


Fig. 6. Relation between (metallic Fe)/(total Fe) and reduction time.

ス利用率と V/W との関係を検討すると Fig. 5 に示したとおりである。これは Fig. 4 の実験結果から求めたものであり一定の還元率に達するまでのガス利用率と

V/W との関係を示す：すなわち還元率 20% までは V/W が大となつても利用率は低下しないが、40% になると $V/W=0.5$ のときの利用率が 17.5% とたか

Table 3. Results of continuous test by fluidizing roaster (200mm diameter).

Test No.		1	2	3	4	5
Oxidation temperature	(°C)	800	—	—	800	—
Reduction temperature	(°C)	950	950	950	900	900
Conditions of feed ore	(—)	Raw	Raw	Reduced ore	Raw	Reduced ore
Weight of feed ore	(g/h)	6200	7700	7100	6500	6000
Average holding time (mn)	Oxidation bed	23	—	—	22	—
	Reduction bed	235	156	169	210	200
Volume of reducing gas	(m ³ /h)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Oxidation bed	Volume of combustion gas (m ³ /h)	5.7	—	—	4.7	—
	Volume of combustion air (m ³ /h)	10.2	—	—	10.0	—
Volume of city gas for heating reducing bed	(m ³ /h)	8.5	10.0	10.0	7.7	8.0
Reduction degree (%)	Overflow products	67.21	60.9	79.5	71.3	89.4
	Carryover products	63.02	59.2	78.5	71.5	88.0
Discharge (g/h)	Carryover products of oxidation bed	1100	—	—	800	—
	Overflow products of reduction bed	4000	6200	6100	4400	4900
	Carryover products of reduction bed	740	400	250	650	260
Utilization of gas	(%)	8.5	10.4	3.8	9.2	3.0
Composition of gas	CO ₂ (%)		5.9			1.3
	CO (%)		38.0			44.2
	H ₂ (%)		45.0			48.9

く他は 12.5% 程度で大差はない。還元率が 60% 以上になると V/W が大になるにつれて利用率は低下する。還元率が 85% になると利用率は $V/W=0.5$ のとき 13.7%, $V/W=4.0$ のとき 4.7% と約 1/3 に低下する。この結果 V/W を小にすれば還元は遅く進行するがガス利用率は大になることがわかった。したがって V/W をさらに小にすればガス利用率は次第に大になり平衡状態に近づくと考えられる。したがって還元層を多段化することが必要である。

つぎに還元温度 900°C, ガス流速 30cm/s, $V/W=1.0$ で還元を行ない, これを篩分して各粒度の metallic Fe/total Fe と還元時間との関係を Fig. 6 に示す。これによると 48~65 mesh がもつとも還元困難であるが 65 mesh 以下では大きな差は認められなかつた。しかし還元率の低いときに粒度の影響が大きくなっている。これは鉱石粒の表面積に起因するものと思われる。

ii) 大型流動炉による連続実験

以上小型炉によるバッチ実験を終りつぎに前述の大型流動還元炉を使用して連続実験を行なつた。この結果を Table 3 に示す。Test No.1~3 は還元温度 950°C であり, No.4~No.5 は 900°C であつた。No.1 と No.4 は上段酸化層を使用しその他は還元層のみを使用した実験であつた。また No.3 は No.2 の溢流鉱で平均還元率 59.0% の還元鉱を給鉱し, No.5 は No.4 の溢流鉱の平均還元率 69.0% の還元鉱を給鉱した連続実験であつた。還元層が 1 段であると還元率の高いものをうることは困難である。これは排出鉱中に未還元鉱石が混入するためこれを防止するには還元層を多段化する必要がある。したがって還元層を 2 段にしたときの効果を知るために No.3 と No.5 の実験を行なつた。酸化層の滞留時間は約 20mn であるがこれは酸化のバッチ実験の結果決定した。上段へ送入される還元排ガス量は No.1 で 5.7 m³/h, No.4 で 4.7 m³/h であつた。これは No.1 の方が排ガスの熱量が小さいためである。還元層を外熱するために使用した都市ガス量は 8.0~10.0 m³/h であつた。つぎに溢流鉱と煙灰の還元率はほぼ同程度であつた。還元層の滞留

時間は No.1, No.2, No.4 のごとく 200mn 前後では還元率は 60.0~70.0% 程度のものしかえられないが No.3, No.5 のごとく還元鉱をさらに還元層に給鉱して還元すると還元率 80% 以上のものがえられた。したがって第 1 段で 60~70% 還元し, これをさらに第 2 段で還元すれば給鉱量を減少することなく高還元率のものをうるができる。ガス利用率は 10% 程度であつた。また No.3, No.5 のガス利用率は 3~4% と低いのは前述のごとく再還元であるため還元反応が FeO→Fe の段階であるためである。したがって還元層を 2 段とし下段でこの反応を行なわせればガス利用率は 12~14% にすることができると考えられる。次に連続実験における溢流鉱, 煙灰の粒度分布の変化を Fig. 7 に示した。この図から明らかなごとく下段の溢流鉱は生鉱の粒度分布とほぼひとしかつた。下段の煙灰は生鉱と比較して -150 mesh が少し多くなっている程度でこれも大差は認めら

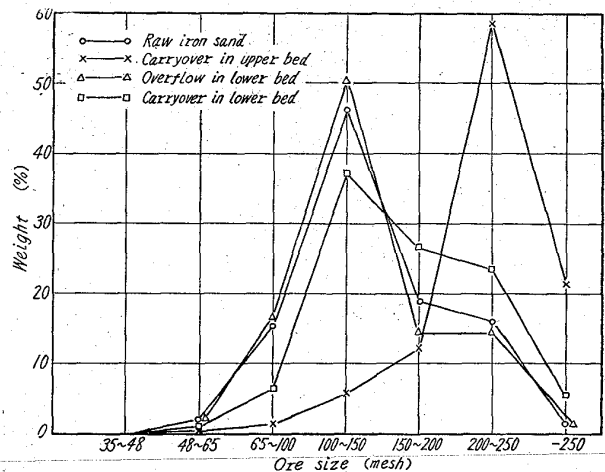


Fig. 7. Size distribution of discharge ore in a continuous reduction test. (test No.4)

Table 4. Results of magnetic separation of reduced ores.

		Weight (%)	T.Fe (%)	Metallic Fe (%)	TiO ₂ (%)
Raw iron sand	Concentrate	93.4	58.32	—	—
	Tailing	6.6	28.95	—	—
Overflow products of No.2 test	Concentrate	77.5	70.0	38.89	9.56
	Tailing	22.5	46.07	10.64	25.10
Overflow products of No.3 test	Concentrate	83.0	74.03	55.28	10.91
	Tailing	17.0	37.06	3.72	27.31
Overflow products of No.4 test	Concentrate	80.0	73.90	46.35	10.50
	Tailing	20.0	38.92	4.68	26.30
Overflow products of No.5 test	Concentrate	91.5	73.65	60.65	11.91
	Tailing	8.5	21.86	11.55	32.56

れなかった。上段の煙灰は 200~250 mesh が最も多い。下段の煙灰の粒度が比較的大きいのは上段において粒度の小さいものがすでに少なくなったことと、還元層のグレートが円錐形のため流動が激しかったことが原因と思われる。つぎに連続実験によってえられた溢流鉱 (No. 2~No. 5) を原田式乾式交流磁選器で磁選した結果を Table 4 に示した。磁選は磁束密度 176 ガウスで 3 回行った。還元鉱を磁選することによって相当金属鉄を高くすることができた。したがって流動還元の欠点である溢流鉱中に未還元鉱石が混入することは磁選によってある程度分離できるので解決できる。ゆえに還元鉱の還元率を 80% 程度にとどめてこれを磁選し高い還元率のものをうるのがガス利用率をよくするためにも有利である。

iii) 連続実験における熱精算について

実験 No. 4 について上段、下段の熱精算を検討した。上段酸化層の熱精算を Table 5 に示した。これによると炉壁からの熱損失が 57.1% と非常に大であった。これは酸化層における保温が充分でなかつたためである。またこの場合燃焼ガスおよび空気の顕熱は少ないので省略した。つぎに下段還元層の熱精算を Table 6 に示した。この結果外熱による入熱量は 2945 kcal/h であるが外熱のため燃焼させた都市ガスの熱量は 27700 kcal/h であるので還元層への入熱量と燃焼都市ガス熱量の比は 10.5% であった。したがってこの入熱の効率を良く

するためには流動層の伝熱面積を大にすることが必要である。そのためには流動層を多段化することは当然考えられるがそのほか従来の円形の流動炉に対して伝熱面積の大きい長方形流動炉が外熱の場合有利であると考えられる。ここにおいて筆者はセルロイド模型によつて 30×550mm の長方形流動炉を製作し流動化実験を行ない良好な結果をえた。

IV. 結 言

以上小型炉、大型炉を使用した砂鉄の水性ガスによる流動還元実験の結果は結論すればつぎのごとくである。

(i) バッチ実験において送入ガス量を V (m³/h)、装入鉱石量を W (kg) とすると V/W が一定である場合、ガス流速が 20~40 cm/s と変化しても還元速度はほぼ同じであった。ガス流速が一定の場合、 V/W が大になるほど還元速度は大となつた。

(ii) 還元率 40% 以下では V/W はガス利用率に大きな影響はないが還元率が高くなると V/W の増大とともに利用率は低下した。したがって流動炉においてガス利用率を高くするためには多段化して鉱石量を大にすることが必要であることがわかつた。

(iii) 連続実験において還元層一段の場合、還元率を高くしようとすれば処理能力は低下するが 2 段にすると未還元鉱の混入が少なくなり処理能力を低下させることなく高還元率の還元鉱を得られることがわかつた。

Table 5. Heat balance in a oxidation bed.

Heat input			Heat output		
	kcal/h	%		kcal/h	%
Combustion heat of waste gas of a reduction bed	11300	100	Sensible heat of waste gas	3790	33.5
			Sensible heat of discharged ore	1050	9.4
			Heat loss from furnace walls	6460	57.1
Total	11300	100	Total	11300	100

Table 6. Heat balance in a reduction bed.

Heat input			Heat output		
	kcal/h	%		kcal/h	%
Sensible heat of water gas	1950	33.5	Sensible heat of waste gas	4540	78.0
Sensible heat of ores from upper stage	925	15.9	Sensible heat of reduced ore	900	15.5
Heat input by external combustion	2945	50.6	Reaction heat	380	6.5
Total	5820	100.0	Total	5820	100.0

(iv) 本実験における熱精算を検討した結果、外熱によつて流動層に入る熱量は外熱用の全燃焼熱量の約10%にすぎなかつた。したがつてこの入熱量を大にするためには伝熱面積を大にすることが重要であるので流動層を多段化することおよび長方形流動炉のすぐれていることを提案した。

終りに本実験の遂行にあたり有益な御助言を下された当試験所木内第二部長、清第2課長に深甚なる謝意を表する。
(昭和37年5月寄稿)

文 献

- 1) A. M. SQUIRES and C. A. JOHNSON: J. Metals, 9 (1957), p. 586~596
- 2) ALEX STEWART and H. K. WORK: J. Metals,

- 10 (1958), p. 460~464
- 3) P. E. CAVANAGH: J. Metals, 10 (1958), p. 804~809
- 4) F. WESTON STARRATT: J. Metals, 11 (1959), p. 315~318
- 5) MERVIN J. UDY and MURRAY C. UDY: J. Metals, 11 (1959), p. 311~314
- 6) F. C. COLLIN and O. A. GRITTING: J. Metals, 8 (1956), p. 1464~1468
- 7) P. E. CAVANAGH: Steel, 128 (1951), p. 92~101
- 8) J. WILLEMS: Stahl u. Eisen, 79 (1959), p. 74~80
- 9) 田中稔, 永野恭一: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1641~1646

起電力測定法による溶鋼酸素の連続定量 および適用性について*

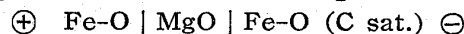
大谷 正康**・三本木貢治**

Continuous Determination of the Oxygen Dissolved in Molten Steel by Electromotiveforce Measurement and Its Application to Several Experiments.

Masayasu OHTANI and Koji SANBONGI

Synopsis:

The oxygen dissolved in molten steel has been directly and continuously determined by the electromotiveforce measurement of the following reversible cell:



That is, a magnesia crucible, in which the carbon-saturated iron and a graphite rod as a lead are inserted, is dipped directly into a molten steel with unknown oxygen content. In this case, the magnesia article serves as an intermediate electrolyte. Then, an electromotive force between the carbon saturated iron and a molten steel is measured at about 1600°C.

E.M.F. in preliminary experiments shows a good reproducibility and a very sensitive correspondence to the change of oxygen potential of atmosphere. Consequently, the constructed cell is considered as a reversible cell and the possibility of the determination of oxygen by this electrochemical method is recognized by the preliminary experiments.

A conversion chart of e.m.f. (mv) to oxygen content determined by vacuum fusion analysis in many iron-carbon alloys was plotted at the vicinity of 1600°C. Furthermore, its application to such experiments as continuous determination of the oxygen with decarburization during the oxygen blowing, deoxidizing power of several elements and so on, was carried out with satisfactory results.

I. 緒 言

鉄鋼製錬反応は酸化、還元反応にほかならない。特に製鋼反応ではリムド、セミキルド、キルド鋼の溶製あるいは鑄鋼品の溶製など製品の如何をとわず、最大の関心事の一つは溶鋼の脱酸度、いいかえれば溶鋼の含有酸素

量の多少にほかならない。酸素ガス分析の迅速化への努力、あるいは日本鋼管¹⁾で開発研究されている酸素計の利用など価値ある1, 2の進展が見られるが、この溶鋼

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
選鋳製錬研究所報告第371号

** 東北大学選鋳製錬研究所, 工博