

技術資料

UDC 669.127.44 : 669.046.46

還元鉄製造法の現状について*

西 田 信 直**

Present State of the Direct Reduction Processes

Nobunao NISHIDA

1. 緒 言

高炉によらないで鉄を得ようとする試みは、古くからいろいろな方法が発表されており、その数は100を越えるといわれている。このような直接還元法、または直製製鉄法といわれる技術の歴史は、ほとんど失敗の連続であり、現在の鉄鋼業の主流をなす高炉-転炉法に圧倒され続けてきた。

ところが、原料炭価格・需給の見通し、エネルギー問題さらには環境問題もからみ、還元鉄に対する内外の関心も非常に高まり、ミニミルという小規模ではあるが、高炉-転炉法による一貫製鉄所に十分対抗できるものが育つてきた。

さらに、IISI (国際鉄鋼協会) の最近の見通しによれば、1980年には約3億tの鉄鋼供給の不足が予想されており、建設期間も少なく、設備投資も少ない、還元鉄製造技術に非常な関心が寄せられている。

そこで、還元鉄製造技術の今後を占うため、この技術の現状を展望してみた。

2. 直接還元法の基礎

表1に、パイロット段階まで開発が進められたものと、工業化段階にまで達し実設備が稼動しているものごとを整理して、直接還元法の分類を行なった。

この表から明らかになることは、還元剤としては、固体還元剤とガス体還元剤が使用され、還元炉としては、ロータリーキルン、シャフト炉、固定層炉(レトルト炉)、流動層炉が主に使用されていることである。この還元剤と還元炉の組合せによつて非常に沢山の方法が考えられている。

この項では、直接還元法を考える上で必要な基礎事項について説明する。

2.1 還元の基礎反応

直接還元に関する文献を読んでいると、還元率、金属

化率なる言葉が出てくるが、これは次のように定義されている。

$$\text{還元率}(\%) = \frac{\left(\frac{\text{装入原料の鉄に結びついた酸素量}}{\text{装入原料の鉄に結びついた酸素量}} \right) - \left(\frac{\text{成品中の鉄に結びついた酸素量}}{\text{装入原料の鉄に結びついた酸素量}} \right)}{\left(\frac{\text{装入原料の鉄に結びついた酸素量}}{\text{装入原料の鉄に結びついた酸素量}} \right)} \times 100$$

$$\text{金属化率}(\%) = \frac{\text{成品中の金属鉄}}{\text{成品中の全鉄}} \times 100$$

酸化鉄還元反応の基本式を表2に示したが、この表から次のことがいえる。

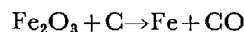
a) 1 kg の Fe を作るには、 Fe_2O_3 で 1.43 kg、 Fe_3O_4 で 1.382 kg が必要である。

b) この時の還元剤として、固体の場合は 0.323 kg、ガスの場合は 0.602 Nm^3 が必要である。(実際には還元剤の利用率が低いため理論値の2~3倍が必要となる。)

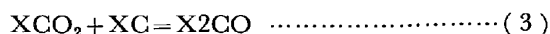
c) 固体炭素および H_2 ガスによる還元は吸熱反応であり、 CO ガスによる還元は弱い発熱反応である。

表2は、還元反応を平衡論的に示したものだが、実際の操業を考える場合には速度論的な考え方を導入する必要がある。

すなわち、固体還元剤による反応は、表2で、



の反応式で示されているが、実際には 700°C 以上の温度になると、次の3つの反応がほとんど同時に起つている。



これらの3つの反応では、(1)式の反応がまず起こり、ここで発生した CO により(2)式の反応が起こる。この反応によつて生じた CO_2 により(3)式の反応が起り、この反応が起こりだすと、(1)式の反応はほとんど意味を持たなくなる。したがつて固体還元剤による還元を支配する要因は、(3)式の反応での CO の生成速度で、こ

* 昭和49年10月日本鉄鋼協会共同研究会特殊鋼部会において報告
昭和50年4月16日受付 (Received April 16, 1975) (依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

表 1 主要直接還元法の分類

| 還元剤 | 使用還元炉 | 現状 | プロセス名 |
|----------------------------|-----------------------|---------|---|
| 固 体 還 元 剤 | ロータリーキルン | 工業化段階 | Krupp Sponge Iron S L-R N 川鉄法 光降法 住友重機法 久保田法 Krupp-Renn |
| | 固定層炉 | 半段工業化 | Echeveria Höganäs |
| | 回転炉床炉 | 工業化 | Heat Fast |
| 合 併 法 | ロータリーキルン -電気製鉄炉 | 工業化 | Highveld Steel and Vanadium |
| | ロータリーキルン -ロータリー溶解炉 | 半工業化段階 | ELKEM Strategic-Udy D-LM |
| | ロータリーキルン | 工業化 | Dored |
| | ロータリーキルン | 工業化 | Allis-Chalmers |
| ガ ス 体 還 元 剤 | シャフト炉 | 工業化段階 | Midrex Armco Purofer Wiberg |
| | 流動層炉 | 半段工業化段階 | H I B F I O R H-Iron Nu-Iron Novalfer 八幡東研法 |
| | 固定層炉 | 工業化 | HyL |
| | シャフト炉 -電気製鉄炉 | 半工業化段階 | ELKEM |
| | 熔融還元炉 | 工業化 | Bouchet Jets Smelting |

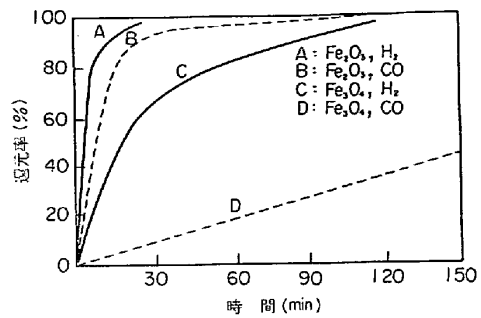


図 1 1000°C に於ける CO と H₂ による還元曲線

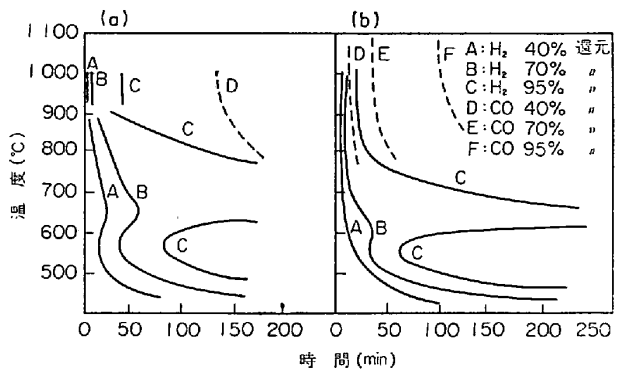


図 2 H₂ および CO による還元及ぼす温度の影響

2.2 還元ガスの製造

表 3 に各種原料による還元ガス製造の反応式を示した。この表から明らかなように、石炭のガス化、液体燃料、気体燃料の分解改質によつて還元ガスを作ることができる。表 4 には現在の還元プラントで採用されている、液体燃料または気体燃料による還元ガス製造法をまとめた。部分酸化法、水蒸気改質法、CO₂ 改質法が主要な方法として挙げられるが、原料条件、立地条件によつて還元ガス製造法を選択する必要がある。現在水素ガス製造法として採用されている方法が還元ガス製造法にも使用できるわけで、これらの方法の詳細については専門の報文を参考とされたい^{3)~10)}。

石炭ガス化については、WINKLER, KOPPERS-TOTZEK, LURGI などの方法が工業化プラントとしての実績をあげているが、一昨年の石油危機を契機としていろいろな方法の開発が精力的に行なわれており¹¹⁾¹²⁾、実用化プラントの完成が待たれる。

3. 直接還元炉の特徴

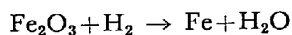
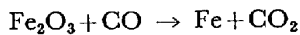
表 1 で説明したように、還元炉としては各種の炉が使われているが、これらの炉の特徴を知ることは還元プロセスを選択する上で欠かせないことである。

3.1 ロータリーキルン

普通、ロータリーキルンには鉄鉱石と固体還元剤が装

れには還元剤として用いられる石炭の反応性が大いに影響する。

ガス体還元剤による場合は、



の反応式で示されるが、図 1, 2¹⁾ に示すように、同一原料同一温度では H₂ の方が CO より還元速度が速い、又同一原料、同一還元ガスの場合は還元温度が高い程還元速度は速くなるが、図 2 に示すように 650~750°C および 920°C 付近で還元速度が著しく遅滞する現象が指摘されており、実際の場合このような温度範囲を避けることも必要である。還元反応の速度論的な見方については吉越ら²⁾ の報文があるのでそれを参考とされたい。

表2 各種還元剤による還元反応の基本式

| | | | |
|--|--|------------------------------------|--|
| 1. 固体炭素 (C _{fix}) による還元反応 | | | |
| 1.430 kg Fe ₂ O ₃ + 0.325 kg C = 1.000 kg Fe | + 0.602 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = 966$ kcal/ kgFe | |
| 1.430 kg Fe ₂ O ₃ + 0.035 kg C = 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.067 Nm ³ CO | | $\Delta H_{298} = 76$ kcal/ kgFe | |
| 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.287 kg C = 1.000 kg Fe | + 0.535 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = 890$ kcal/ kgFe | |
| 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.072 kg C = 1.287 kg FeO | + 0.135 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = 280$ kcal/ kgFe | |
| 1.287 kg FeO + 0.215 kg C = 1.000 kg Fe | + 0.400 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = 610$ kcal/ kgFe | |
| 2. CO ガスによる還元反応 | | | |
| 1.430 kg Fe ₂ O ₃ + 0.602 Nm ³ CO = 1.000 kgFe | + 0.602 Nm ³ CO ₂ | $\Delta H_{298} = -59$ kcal/ kgFe | |
| 1.430 kg Fe ₂ O ₃ + 0.067 Nm ³ CO = 1.382 kgFe ₃ O ₄ + 0.067 Nm ³ CO ₂ | | $\Delta H_{298} = -37$ kcal/ kgFe | |
| 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.535 Nm ³ CO = 1.000 kgFe | + 0.535 Nm ³ CO ₂ | $\Delta H_{298} = -22$ kcal/ kgFe | |
| 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.135 Nm ³ CO = 1.287 kgFeO | + 0.135 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = +51$ kcal/ kgFe | |
| 1.287 kg FeO + 0.400 Nm ³ CO = 1.000 kgFe | + 0.400 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = -73$ kcal/ kgFe | |
| 3. H ₂ ガスによる還元反応 | | | |
| 1.430 kg Fe ₂ O ₃ + 0.602 Nm ³ H ₂ = 1.000 kgFe | + 0.602 Nm ³ H ₂ O | $\Delta H_{298} = 205$ kcal/ kg/Fe | |
| 1.430 kg Fe ₂ O ₃ + 0.067 Nm ³ H ₂ = 1.382 kgFe ₃ O ₄ + 0.067 Nm ³ H ₂ O | | $\Delta H_{298} = -8$ kcal/ kgFe | |
| 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.535 Nm ³ H ₂ = 1.000 kgFe | + 0.535 Nm ³ H ₂ O | $\Delta H_{298} = 213$ kcal/ kgFe | |
| 1.382 kg Fe ₃ O ₄ + 0.135 Nm ³ H ₂ = 1.287 kgFeO | + 0.135 Nm ³ H ₂ O | $\Delta H_{298} = 110$ kcal/ kgFe | |
| 1.287 kg FeO + 0.400 Nm ³ H ₂ = 1.000 kgFe | + 0.400 Nm ³ H ₂ O | $\Delta H_{298} = 105$ kcal/ kgFe | |

表3 各種原料によるガス化反応の基本式

| | | | |
|--|--|--|--|
| 1. 酸素によるガス化反応 | | | |
| 1.000 kgC | + 0.932 Nm ³ O ₂ = 1.865 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = -2450$ kcal/ kgC | |
| 1.000 kgCH ₂ | + 0.800 Nm ³ O ₂ = 1.600 Nm ³ CO + 1.600 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = -1466$ kcal/ kgCH ₂ | |
| 1.000 Nm ³ CH ₄ | + 0.500 Nm ³ O ₂ = 1.000 Nm ³ CO + 3.000 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = -380$ kcal/ kgCH ₄ | |
| 2. 水蒸気によるガス化反応 | | | |
| 1.000 kgC | + 1.865 Nm ³ H ₂ O = 1.865 Nm ³ CO + 1.865 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = +2511$ kcal/ kgC | |
| 1.000 kgCH ₂ | + 2.400 Nm ³ H ₂ O = 1.600 Nm ³ CO + 3.200 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = +2509$ kcal/ kgCH ₂ | |
| 1.000 Nm ³ CH ₄ | + 1.000 Nm ³ H ₂ O = 1.000 Nm ³ CO + 3.000 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = +2198$ kcal/ Nm ³ CH ₄ | |
| 3. CO ₂ によるガス化反応 | | | |
| 1.000 kgC | + 1.865 Nm ³ CO ₂ = 3.730 Nm ³ CO | $\Delta H_{298} = +3346$ kcal/ kgC | |
| 1.000 kgCH ₂ | + 1.600 Nm ³ CO ₂ = 3.200 Nm ³ CO + 1.600 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = +3326$ kcal/ kgCH ₂ | |
| 1.000 Nm ³ CH ₄ | + 1.000 Nm ³ CO ₂ = 2.000 Nm ³ CO + 2.000 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = +2637$ kcal/ Nm ³ CH ₄ | |
| 4. その他のガス化反応 | | | |
| 1.000 Nm ³ CO + 1.000 Nm ³ H ₂ O = 1.000 Nm ³ H ₂ + 1.000 Nm ³ CO ₂ | | $\Delta H_{298} = -439$ kcal/ Nm ³ CO | |
| 1.000 Nm ³ CH ₄ | = 0.537 kgC + 2.000 Nm ³ H ₂ | $\Delta H_{298} = +798$ kcal/ Nm ³ CH ₄ | |

入され、キルン内ではこれら原料の混合、移動、加熱が同時に行なわれる。キルンの加熱は、キルンの装入端または排出端に取り付けられたメインバーナーで各種の燃料を燃焼させることと、還元中に生じた CO₂ を燃焼させることによつて行なわれる。この CO₂ を燃焼させるための空気は、キルンの長さ方向にキルン鉄皮上に配置されたノズル（エアポート）によつて供給される。このエアポートによつてキルン中の温度分布が改善される利点がある。キルンにはある傾斜が与えられているので、装入物はキルンの回転にともなつて内壁を滑りながら高い方から低い方に移動して排出される。

ロータリーキルン中の装入物とガスの流れには、図3のように2とおりがある。a) は装入物とガスの流れが

同一の方向で、両者ともキルン中の高い所から低い所へ流れる場合である。この場合の熱経済はあまり良くないが、所定の温度および還元率に保つことは比較的容易である。b) は装入物とガスが逆方向に流れる場合で、a) に比し熱経済性が高い。したがつて工業化されているロータリーキルンによる直接還元法では、b) の方法が採られている。

ロータリーキルンで鉄鉱石を還元する場合、鉄鉱石、固体還元剤、脱硫剤が装入物層を形成し、還元はこの層内で行なわれる。この層から発生する CO は炉内の酸素によつて燃焼するので、装入物層内は還元性、層上は酸化性または中性の雰囲気中に保たれることになる。またロータリーキルンの回転によつて、炉壁から装入物への

表4 各種ガス化プロセス

| 方法 | 部 分 酸 化 法 | | 水 蒸 気 改 質 法 | CO ₂ 改 質 法 |
|-------|----------------------------------|--|---|-----------------------|
| | 触 媒 な し | 触 媒 あ り | | |
| 改質温度 | >1 250°C | 700~1 250°C | <900°C | >800°C |
| 会 社 名 | Babcoch Texaco Shell | BASF TOPSO-SBA Fauser Purofer (1 250°C) Phelps Dodge | ICI Foster Wheeler Topso CCC Girdler JCC Lummus Kellog | Midrex Purofer |
| 触媒 | | Ni 含有物 | Ni 含有物 | Ni 含有物 |
| 利点 | 原料のSに制限なし | 反応速度が早い、媒の生成が減ずる | 最も低いコスト | 炉頂ガスを利用できるので経済的には有利 |
| 欠点 | 媒の生成 酸素プラントが必要 生成ガスのコストが高い | Ni 触媒がガス源のSで損われる。 酸素プラントが必要 | 原料中のSは1 ppm以下に制限 吸熱反応を補うため追加熱が必要 | |
| 原料 | 原油、重油、燈油、ナフサ、天然ガス、LPG、タール、COG、石炭 | 重油、燈油、ナフサ、天然ガス、LPG、COG | 天然ガス、ナフサ、LPG、COG | 天然ガス、ナフサ |

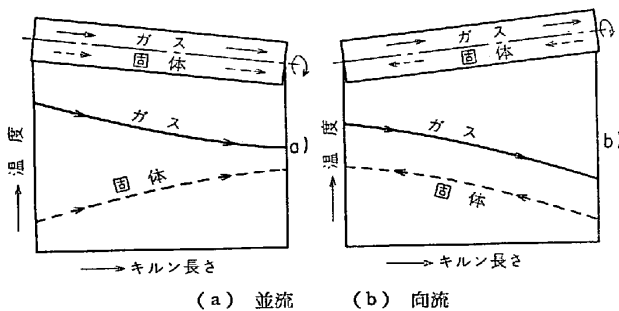


図3 ロータリーキルン中での物質移動および加熱

熱伝導が促進され、それにつれて還元反応も促進される。

ロータリーキルン還元で用いる固体還元剤には次のような条件が必要である。

- i) 炭剤の灰分の融点が、還元温度より少なくとも約100°C高いこと。
- ii) 炭剤の反応性は高い方が好ましい¹³⁾。
- iii) 炭剤の揮発分は高い方が還元速度が速くなるが、揮発分が35%以上になると熱効率が低下する。
- iv) ガス化中にボロボロにならない炭剤が好ましい。
- v) 粘結性の低い炭剤がよい。

使用する鉄鉱石類は特に制限はないが、被還元性が高く、還元粉化性の低いものがよい。ロータリーキルン中に粉が入ると、リング生成の原因となるので、熱割れ性、ふくれ性にも注意しなければならない。

ロータリーキルン法による成品は、他の方法と比較して高温で還元が行われるので、再酸化し難いという利点がある。また、原料・燃料の選択に関しては、もつとも

多様性、柔軟性に富んでいるが、操業の安定性が低いため他の方法に比し発展の度合いが遅れている。

3.2 シャフト炉

シャフト炉を用いる直接還元法では、装入物は炉頂から装入されて下方に移動する。高温(800~1 000°C)の還元ガスはH₂とCOの混合物で、還元帯の下部に吹込まれ装入物層中を上昇しながら、装入物の予熱と還元反応に必要な熱を供給するとともに、還元反応を行なう。排ガスは炉頂から排出され、還元鉄は冷却されてシャフト底部から排出されるのが普通である。

シャフト中を流れるガス流速は装入物の嵩比重と粒度によって決められるが¹⁴⁾、装入物が流動化しない範囲で、できるだけ高い流速で流すようにする必要がある¹⁴⁾。またシャフト炉の生産性は、装入物が安定な充填状態を保ち、吹き抜けを起こさない範囲で流し得る最大の還元ガス流量と還元ガスの利用率によって決まる¹⁴⁾。このようにガス流速は速いほどよいことになるが、装入物の流動化現象、炉頂ガス温度などからおのずと制限があり、適正な値が存在する。

シャフト炉に吹込まれる還元ガスには化学的な面と熱的な面との働きが必要である。従って化学的な面では、還元ガス組成としてR値=(CO+H₂)/(CO₂+H₂O)が高いほど好ましく、熱的な面から温度は装入物がお互にくつつかない程度で、できるだけ高い方が好ましい。

シャフト炉から排出される炉頂ガスには、未利用の還元成分(COとH₂)が多量に含まれているので、循環再使用されるのが普通である。しかし、原料が非常に安

価の場合には、設備・操業を単純化するため循環しない場合もある。

炉頂ガスを再使用する場合は、a) ガス源の酸化剤として CO_2 、 H_2O を利用する、b) 改質炉や他部門の加熱炉の燃料として使用する、c) 炉頂ガス中の H_2O 、 CO_2 を洗滌吸収して還元ガスとして再使用する、の3とおりが行なわれている。これらのいずれを採用するかは、改質法、ガス源のコストによつて決定される。

表2に示したように理論的には1tの金属鉄を作るのに 602 Nm^3 の還元ガスが必要であるが、実際には還元ガス中に不純物が含まれており、還元ガスの利用率も30~40%、炉体からの放散熱を補う必要がある、などのため、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 90% 以上の還元ガスで $1800 \sim 2000 \text{ Nm}^3$ と理論値の3倍程度が必要となる。

シャフト炉の装入物としては、i) 粉が少なく、ii) 熱割れのないこと、iii) 還元粉化の少ないこと、vi) ふくれの少ないこと、v) 脈石の融点の高いこと、vi) 粒子の気孔率の高いことなどが要求される。

3.3 流動層炉

流動層炉は、初め石油工業、石油化学工業に適用され、ついで金属製錬の分野で硫化鉄の焙焼に適用されるようになり、さらに鉄鉱石の還元にも使われるようになった。

流動層の原理および反応装置としての長所、短所については本誌既掲載の技術資料¹⁵⁾を参照されたい。

流動層炉にはいろいろな長所、短所があるが、粉鉱石をそのまま利用できる、数多くの試みで行なわれている。大部分の方法は図4¹⁶⁾のように流動層が複数つながった多段流動層が採用され、粉鉱石と還元ガスは向流に移動する。

流動層の中では、還元反応速度が非常に速いので、この面から生産量を制限することはなく、粉鉱石の粒度によつて決められる空塔速度と圧力によつて決まってくる¹⁷⁾。

現在の流動層還元炉では H_2 、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ ガスが還元ガスとして用いられ、粉鉱石の粒度範囲は $1.8 \sim 0.2 \text{ mm}$ 程度である。

流動層還元法で忘れてはならないことは、流動層のシンタリングまたはスティッキングと呼ばれる現象である。初めの粉体同志の結合はごく弱いものであるが、このような現象が起こると粒子の運動状態が円滑でなくなり、短時間のうちに流動が停止し、そのまま操業を続ければ粒子層は強固な焼結体をつくるようになる。このシンタリング現象は次のような条件で起こる。

- i) 壁際など粒子運動の不活発なところから始まる。
- ii) 還元温度の高いほどシンターしやすい。
- iii) 粉鉱石の粒径が小さいほどシンターしやすい。
- vi) 生成物が高還元率になるほどシンターしやすい。
- v) 還元ガス流速の高いほどシンターしにくい。
- vi) 粉鉱石の銘柄によりシンターのしやすさが異なる。

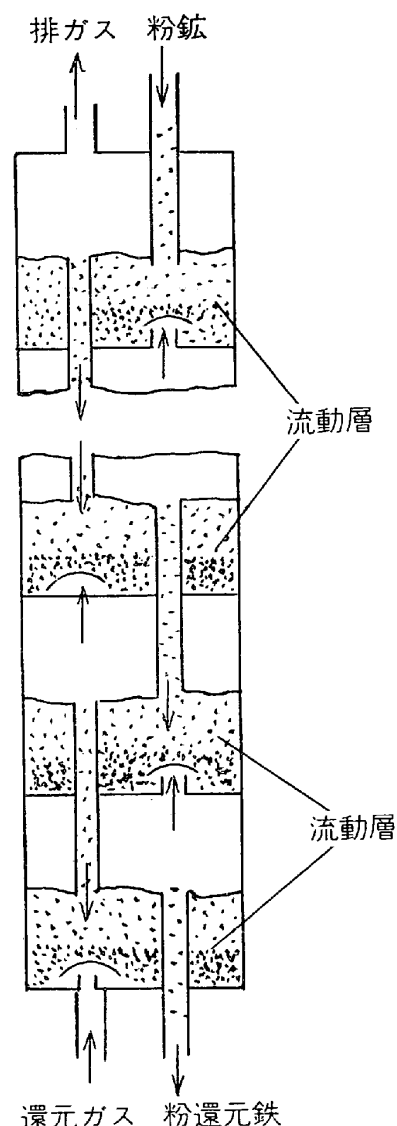


図4 鉄鉱石還元用多段流動層の概念図

る。シンターの防止対策としては、次の方法に可能性が認められている。

- i) 粉鉱石の粒度を粗くする。
- ii) 機械的な外力を与え、流動層を攪拌する。
- iii) 流動層に異物質を混入する。
- vi) 非鉄酸化物で粉鉱石の表面をコーティングする。
- v) 粉鉱石がシンタリングする性質を利用してセルフ・アグロメレーションさせる。

流動層還元法が今後工業的に確立されるかどうかは、シンタリング現象をいかに防止するかにかかっており、高還元率を目標とするFIOR法の1号機が稼動すれば、その評価をはつきりする。

表5にシャフト炉法と流動層炉法の比較を示したが、鉄鉱石の還元に関してはシャフト炉法に一步をゆずつていけるといえる。

表 5 流動層炉法とシャフト炉法の比較

| 項 目 | | 流 動 層 炉 法 | シャフト炉法 |
|-------|---------------------|--|---|
| 原 料 | 鉍 石 | 粉鉍 : 1. 価格が安い 2. 粒度範囲に制限あり (粗粒でも微粒でも困る) | 酸化ベレット : 1. 価格が高い 2. 熱間性状に注意して 塊 鉍 : 銘柄の選択が必要 |
| 生 産 性 | ガス利用率 (one pps) | 10~30% | 30%以上 |
| | t/m ² ·d | 15~36 | 50 以上 |
| | 熱 効 率 | 流体と粉体あるいは器壁との間の伝熱係数が大きいので容易に層内温度が均一となるため低い | 固体・ガスの向流であるため高い |
| 操 業 | トラブル | 1. 流動層のシンター 2. キャリーオーバーの処理 3. ダストによる配管のトラブル (摩耗, 詰り) | 1. 棚吊り, スリップ 2. クラスターの生成 |
| | 温度制御 | 比較的容易 | 比較的困難 |

3.4 固定層炉

固定層炉では、装入物が還元操作中ずっと静止しているので、生産がバッチになる。

固定層炉の概要を図 5⁴⁾に示したが、還元ガスは上から下に装入物層を流れている。すると装入物中を流れる還元ガスは下方に行くに従い H₂O と CO₂ が増加するので、下方の装入物は常に還元力の弱い (R 値の低い) ガスと接触することになり、装入物層の上下で下表のように金属化率および他の化学組成に差を生ずる。これが本法の最大の欠点といえる。

| 層 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------|-------|---------|---------|----------|-----------|
| 層表面からの深さ (mm) | 1~305 | 305~610 | 610~915 | 915~1220 | 1220~1525 |
| M·Fe (%) | 90.0 | 86.8 | 79.4 | 73.0 | 64.0 |
| T·Fe (%) | 93.4 | 93.0 | 90.8 | 80.8 | 67.4 |
| 金属化率 (%) | 96.3 | 93.3 | 87.4 | 81.3 | 73.2 |
| C (%) | 1.3 | 1.36 | 1.64 | 1.62 | 1.34 |
| S (%) | 0.06 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 |

一方、固定層炉の特質を示すと次のようになる。

長所としては、i) 操業の管理が簡単で自動化が容易なこと、ii) 炉のメンテナンスが容易なこと、iii) 耐火物の損耗が少ないこと、iv) 要員が少ないこと、v) 装入物に強度的な要求が少ないこと。

短所としては、i) エネルギー消費量が多いこと、ii) ガスの通路の硫黄による腐蝕を避けるため、低硫黄の鉍石とガスが必要なこと、iii) 金属化率などの化学組成が不均一なこと、

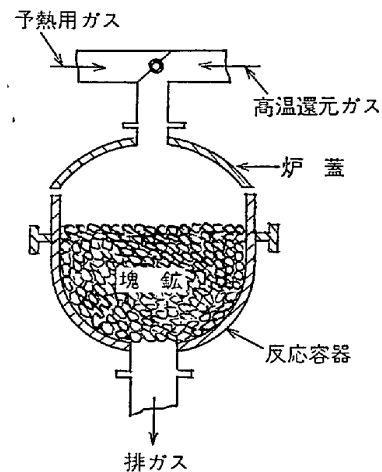


図 5 固定層炉の概要

などが挙げられる。

4. 直接還元法の現状

表 6 に直接還元工場の概要を示した。この中で現在実際に稼動しているのは 29 工場である。

この表に掲げた各プロセスを中心に、その現状および問題点を以下に述べる。

4.1 ロータリーキルン法

ロータリーキルンを用いる直接還元法の大部分のものは固体還元剤を使用し、固体状または液体状の成品を得ている。しかし、液体状の成品を作る Krupp-Renn, Stürzelberg, Basset 法などは、低品位鉍石を原料として第二時大戦当時に発展した方法であるが、キルンを大きくすると、炉内の温度分布が不均一となりリングを形成したり、耐火物が崩壊したりするなどの困難がともなううえに、燃料消費量が非常に高いので、工業化の対象から外れた。

表6 操業中の直接還元工場の概要

| 還元炉型式 | プロセス名 | 設置会社名 | 設置場所 | 基数 | 設備仕様 | 年間生産能力 | 稼動年 | 製品金属率 | 製品用途 | 備考 |
|--------------------------------------|---------|---|---|---|---|--|--|--|--|----------------|
| ロ イ タ リ イ キ ル ン | S L-RN | New Zealand Steel | Grenbrook, N.Z. | 1 | $\phi_0 = 4m, \phi_i = 3.6m, l = 75m$ | 135 000 t | 1970 | 92 | 電気炉 | 1971年に休止 |
| | S L-RN | Inchon Iron Works | Inchon, South Korea | 1 | $\phi_0 = 4m, \phi_i = 3.6m, l = 60m$ ダレート = 14m ² | 183 000 t | 1969 | 70 | 電気製鉄炉 | |
| | S L-RN | Falconbridge Nickel Mines | Falconbridge, Ont., Can. | 1 | $\phi_0 = 5m, \phi_i = 4.6m, l = 50m$ ダレート = 48m ² | 300 000 t | 1971 | 95 | 含ニッケル還元鉄として販売 | 1973年に休止 |
| | S L-RN | Acos Fines Piratini | Charqueadas, Brazil. | 1 | $\phi_0 = 3.6m, \phi_i = 3.2m, l = 50m$ | 65 000 t | 1973 | 95 | 電気炉 | |
| | S L-RN | 日本鋼管 | 福山, 日本 | 1 | $\phi_0 = 6.5m, \phi_i = 6m, l = 70m$ ダレート = 230m ² | 350 000 t | 1974 | 95 | 高炉 | ダスト処理 |
| | Krupp | Dunswart Iron and Steel Works | Benoni, South Africa. | 1 | $\phi_0 = 4.6m, \phi_i = 4.1m, l = 74m$ | 150 000 t | 1973 | 95 | 電気炉 | ダスト処理 |
| | 川鉄法 | 川崎製鉄 | 千葉, 日本 | 1 | $\phi_0 = 3.6m, \phi_i = 3.2m, l = 40m$ ダレート = 47.3m ² | 72 000 t | 1969 | 95 | 高炉 | |
| | 川鉄法 | 川崎製鉄 | 水島, 日本 | 1 | $\phi_0 = 5.4m, \phi_i = 5.0m, l = 50m$ ダレート = 128m ² | 240 000 t | 1973 | 95 | 高炉 | ダスト処理 |
| | 光峰法 | 光峰鉱業 | 室蘭, 日本 | 1 | $\phi_0 = 3.8m, \phi_i = 3.4m, l = 24m$ ドライヤーク = 180m ² | 72 000 t | 1971 | 70 | 高炉 | ダスト処理 |
| | 合併法 | Highveld Steel and EIKEM (ロータリーキルン付) | Vanadium Corp. Rudnici y Zelezara | Witbank, South Africa Skoplje, Jugoslavia | 5 5 | $\phi_0 = 4.0m, \phi_i = 3.6m, l = 60m$ $\phi_0 = 4.4m, \phi_i = 4.0m, l = 95m$ | 1 150 000 t 2 500 000 t | 1969 1965 | 40 27 | 電気製鉄炉 電気製鉄炉 |
| シヤフト炉 | | Midrex Div. Hamburgische Stahlwerke Sidbec-Dosco Augst-Thysen | Portland U.S.A. Georgetown, U.S.A. Hamburg, West Germany Contrecoeur, Canada Oberhausen, W. Germany Houston, Texas, U.S.A. Sandviken, Sweden SKF HOFOS BRUK Hofors, Sweden UDDAHOJ.MS A.B. 日立金属 | 2 1 1 1 1 1 1 1 | $\phi_0 = 4.0m, \phi_i = 3.4m$ 還元帯 = 80m ³ $\phi_0 = 5.4m, \phi_i = 4.8m$ 還元帯 = 150m ³ " " $\phi_i = 3.6m, h = 32m$ 還元帯 = 90m ³ $\phi_0 = 5.486m, h = 35m$ $\phi_i = 3.0m$, 有効内容積 = 70m ³ " " $\phi_i = 2.3m$, 有効内容積 = 41m ³ | 400 000 t 400 000 t 400 000 t 440 000 t 165 000 t 300 000 t 30 000 t 30 000 t 30 000 t 10 000 t | 1969 1971 1972 1973 1970 1972 1952 1965 1964 | 95 95 95 95 95 95 85 85 85 90 | 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 電気炉 | パイロプラント |
| 流動層炉 | H I B | U.S. Steel | Puerto ordaz, Ven. | 3 | $\phi_i = 6.7m, h = 30m$ | 1 000 000 t | 1971 | 70 | 高炉 | |
| レ | Hyl | HYLSA | Monterrey, Mexico | 1 | $\phi_i = 2.44m, h = 3.05m$ | 190 000 t | 1957 | 85 | 電気炉 | |
| ト | Hyl | HYLSA | " | 1 | $\phi_i = 3.35m, h = 13.7m$ | 245 000 t | 1960 | 85 | 電気炉 | |
| | Hyl | TAMSA | Veracruz, Mexico | 1 | $\phi_i = 3.76m, h = 13.7m$ | 245 000 t | 1967 | 85 | 電気炉 | |
| ル | Hyl | HYLSA | Puebla, Mexico | 1 | " | 245 000 t | 1969 | 85 | 電気炉 | |
| | Hyl | USIBA | Bahia, Brazil | 1 | " | 245 000 t | 1973 | 85 | 電気炉 | |
| ト | Hyl | HYLSA | Monterrey, Mexico | 1 | $\phi_i = 4.4m, h = 13.7m ?$ | 355 000 t | 1974 | 85 | 電気炉 | |
| | Höganäs | Höganäs Billersholm | Höganäs, Sweden | 2 | | 70 000 t | | | 電気炉 | 粉末冶金 |
| | Höganäs | Grangsborg A.B. | Oxelösund, Sweden | 2 | | 30 000 t | | | 電気炉 | 粉末冶金 |
| 炉 | Höganäs | Höganäs sponge iron corp. | Riverton, N.J. USA | 2 | | 70 000 t | | | 電気炉 | 粉末冶金 |

実績のある方法は SL-RN 法と Krupp-Sponge 法である。この他に、高炉ダスト、転炉ダストを原料とし還元ペレットを製造する方法として、川鉄法、住重法、久保田法、光峰法の実機が稼動している。さらに、鉄鉱石を安価な固体還元剤と密閉式電気製鉄炉から発生する CO ガスで予熱と予備還元を行ない、高温のまま電気製鉄炉に装入して電力原単位を低下させる方法が数工場で実施されている。また液体や気体の還元剤を用いる Al-lis-Chalmer 法の試験も行なわれている。

4.1.1 SL-RN 法¹⁸⁾~21)

この方法は、SL (Stelco-Lurgi) 法と R-N (Republic Steel-National Lead) として別々に開発された方法が組み合わさつたもので、原料としては生ペレット、焼成ペレット、塊鉄石が使用でき、還元剤としては無煙炭、コークス、瀝青炭などのどれでも使用できるとされている。本法は 1969 年より工業規模プラントが稼動を開始し、特にわが国においては“HIMET”の商品名で、この方法で作られた還元鉄の供給が計画されて一躍注目をあびた。しかし、その後はプラントが休止したり不十分な成績しかあげることができず、現在はシャフト炉の後塵を拝している。だが還元剤としては最も埋蔵量の多い石炭に依存しているため、新しい計画も発表され再評価されつつある。

図 6 に SL-RN 法による還元鉄製造系統図を示した¹⁸⁾。鉄鉱石 (またはペレット)、還元剤、脱硫剤 (石灰石またはドロマイト) を所定量ずつ、約 1100°C に加熱したロータリーキルンに装入し還元を行なう。還元生成物は表面に散水している冷却ドラムに送られ 100°C 以下に冷却し排出され、篩別けと磁選によつて還元鉄、残留石炭 (チャー)、石炭灰分、残留脱硫剤に分離される。

図 3 で示したように、ロータリーキルン内の温度は主バーナーの位置から次第に低下し、還元に必要な温度帯の長さを十分に保持出来ないという欠点がある。そこで図 7 のような加熱方式が工夫されている。

還元剤として無煙炭および低・中揮発分瀝青炭を使用する場合は、キルン排出炭の主バーナーと、キルン鉄皮上に配置されたシェルバーナーによつて加熱される。このバーナーに送る空気と燃料は、それぞれ別系統で送られ、バーナー出口で混合、燃焼される。このバーナーは SL-RN 法の特徴ともいえるものであるが、工業設備での実績はない。

揮発分の高い瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭を使用する場合は、キルン排出端の主バーナーとエアポートによつて加熱される。

これらのバーナーの適正使用が本法成否の一つの鍵といえる。

図 8 は、粉鉄石を原料とした系統図で、造粒機とグレート炉とロータリーキルンの組み合わせからなり、造粒機で作られた生ペレットは、グレート炉で乾燥予熱され、

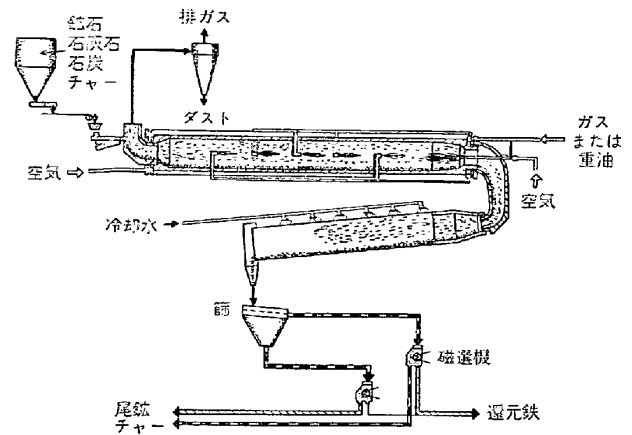


図 6 SL-RN 法のフローシート

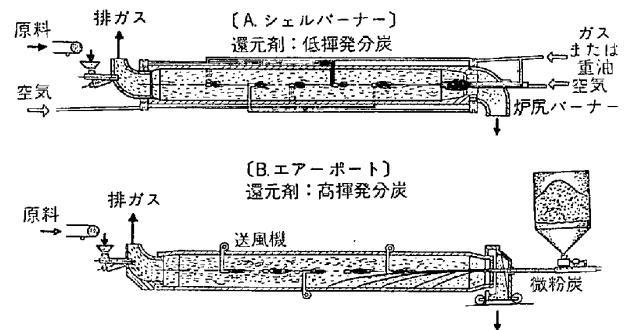


図 7 SL-RN キルンの加熱方法

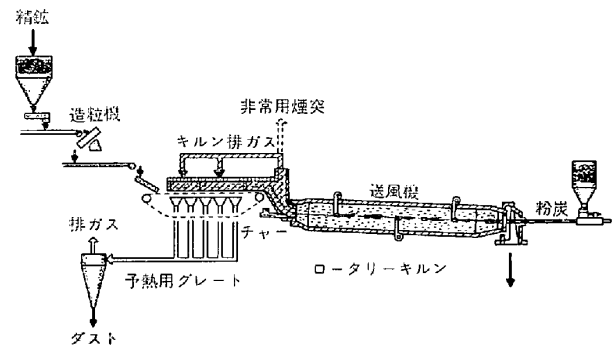


図 8 グレート付き SL-RN キルン

ロータリーキルン内での回転に耐えられるだけの強度が与えられてロータリーキルンに装入される。

図 7 の高揮発分炭の場合および図 8 では、主バーナーに粉炭燃焼バーナーが使用されているが、現在のプラントでは、炭剤は鉄鉱石類とともに装入側から装入され、主バーナーは天然ガスまたは重油を燃焼させるように変更され、これにより操業が安定したといわれている。

Lurgi 社が発表した文献によつて各プラントにつき若干の説明を加える。

Falconbridge Nickel Mines¹⁹⁾

このプラントは、原料 42 万 t/年、製品 30 万 t/年の計画で 1971 年 8 月に稼動したが、1973 年に休止した。

原料は、Fe 65~67%、Ni 0.5~1.0% の含 Ni 精鉄

である。

還元剤は、揮発分 39%、固定炭素 55%、発熱量 6 250 kcal/kg の石炭である。

ロータリーキルンにはエアポート 8 個が設置されており、図 8 と同様にグレート炉をもつたキルンである。

これで得られる製品は、Ni 1.0%、金属化率 95% の還元鉄である。しかし、労務費の上昇、石炭費の上昇、数カ月の稼働で計画値まで生産が上らない、ニッケル精鉱を得る時の副産物である硫黄の販売価格が下つたなどの理由により休止された。しかし休止前に行なつた別の石炭による試験ではほぼ満足できる結果が得られたことを考えると、石炭の選択に問題があつたようである。

New Zeland Steel Limited¹⁹⁾

このプラントは、原料 22 万 t/年、製品 15 万 t/年の計画で 1970 年 3 月より稼働を開始した。

原料は Fe 60%、TiO₂ 9.0%、脈石 9% の含チタン砂鉄精鉱で、還元剤は揮発分 45%、固定炭素 50%、発熱量 6 500 kcal/kg の石炭である。

ロータリーキルンは、エアポート 11 個を有し、含チタン砂鉄精鉱から作った生ペレットがそのまま装入され還元される。稼働以来、生ペレットのロータリーキルン内での粉化現象にともなうリングトラブル、石炭の揮発分が多いためのトラブルなどがあり、種々の改善を加えながら操業を行なつてきたが、計画値の約 70% の生産にしかならず、1972 年 8 月から精鉱を粉状のままロータリーキルンに装入するようにした。これにより生産量はかなりの伸びを示し、第 2 期の拡張を計画中と伝えられている。

Acos Finos Piratini S. A.¹⁹⁾

このプラントは、原料 97 500 t/年、製品 65 000 t/年の計画で 1973 年 7 月に稼働を開始した。

原料は 67%、脈石 5% の塊鉱石で、還元剤は揮発分 26.5%、固定炭素 38.5%、発熱量 4 650 kcal/kg の石炭である。

5~30 mm の塊鉱石をそのまま、エアポート 6 個を有するロータリーキルンに装入して還元し、製品の金属化率約 93% を目標としている。

7 月に稼働を開始し 11 月には計画値の約 80% に達したと報ぜられているが、その後はリング生成のため生産は伸び悩んでいるようである。

製造コストは次のように予想されている。

| | | |
|-------|-----------------|---------|
| 鉄鉱石 | 1.42 t × 18ドル/t | 25.50ドル |
| 石炭 | 1 t × 15ドル/t | 15.00 |
| ドロマイト | | 0.30 |
| 直接費 | | 3.50 |
| 間接費 | | 1.80 |
| 税金 | | 8.00 |
| クレジット | | 1.30 |
| 計 | | 52.00 |

日本鋼管福山

このプラントについての新聞その他の発表²⁰⁾によれば、製品 350 000 t/年と SL-RN 法で最大規模のもので、ダスト類を主体とした原料から還元鉄を製造し、高炉に使用している。

このプラントで解決した点は次のとおりである²¹⁾。

i) パースティングの防止

ダスト類を原料とする場合、-325 mesh 50% 以上の極微粉であるため、図 8 のフローで、生ペレットの乾燥段階でパースティング（生ペレットの異常破壊）を起こす可能性があり、これがまず大きな障害となる。そのため造粒時に、ダストだけでなく粉鉱石も使用し、さらにベントナイトも添加し、耐パースティング性を向上させた。また乾燥時の温度条件を厳密に管理する。

ii) ロータリーキルン内でのリング発生の防止

リングが発生する主原因は、微粉がキルン内に混入することである。キルンに装入された予熱ペレットは、転動しながら高温で還元されるので、強度が低いとペレットがこわれて粉が発生し、この粉がなんらかの条件で熔融するとリングが発生する。そこで予熱ペレットの強度を上げるため、グレート炉での温度・雰囲気制御を厳密に行なう。

このような特徴を持つた本プラントでは、高炉二次灰と転炉スラッジを主体としたダスト類と粉鉱石を原料とし、揮発分 25% の石炭を還元剤としている。この原料で作つた生ペレット中には、約 9% の C が含まれているので、グレート炉で予備還元される。

このプラントの稼働状態により、SL-RN 法の評価も大きく変わるので、操業成績の報告が待たれる。

4.1.2 Krupp-Sponge 法^{22)~24)}

本法による製品 150 000 t/年の設備が、南阿 Dunsward Iron and Steel に建設され、1973 年 3 月より稼働した。このプラントのフローを図 9 に示した。

原料は、65%以上の Fe を有し、5~25 mm に篩別した鉄鉱石で、還元剤は揮発分 9%、固定炭素 79%、発熱量 6 900 kcal/kg の無煙炭で、1~8 mm の粒度で使用される。

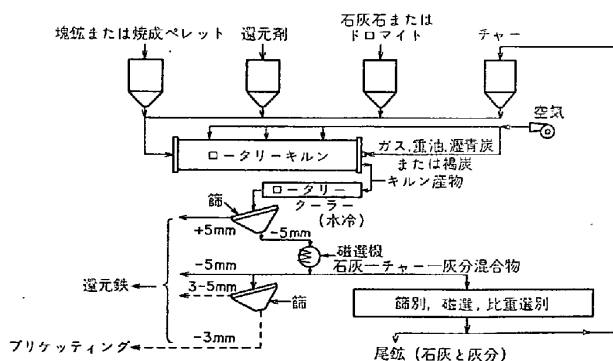


図 9 Krupp-Sponge 法の還元鉄製造系統図

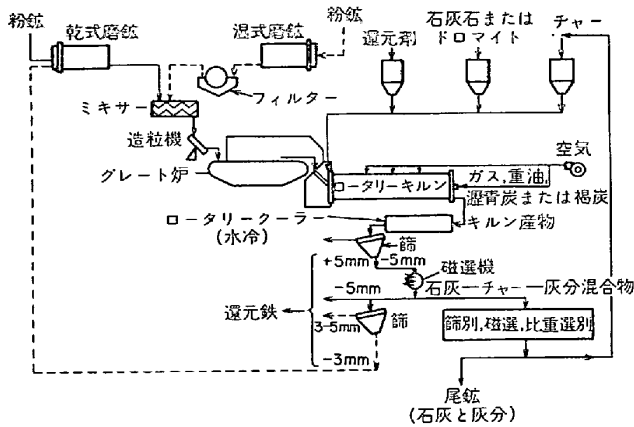


図10 粉鉱石からの還元製造系統図 (Krupp Sponge 法)

ロータリーキルンは、6個のエアポートがある。

このプラントは、1973年10月に計画値の86%に達したと伝えられ、その時の製品は金属化率90%以上で、最高94%のものも得られた。

図10に、粉鉱石から還元鉄を製造するフローを示した。同社はこの方法により製錬ダストを処理する方法の研究開発を積極的に進めている。

なお Krupp 社の報告²²⁾²³⁾によると、塊鉄と精鉄を用いた場合の原単位は次のとおりである。

| | 塊 鉄 | 精 鉄 |
|-------------|--------------------------|-------------------|
| 鉄鉱石 (67%Fe) | (kg) 1430 | 1430 |
| ベントナイト | (kg) 12 | 12 |
| 石 炭 | (kcal) 3.5×10^6 | 3.5×10^6 |
| 石灰石またはドロマイト | (kg) 60 | 60 |
| 労 力 | (hr) 0.40 | 0.45 |
| メンテナンス費 | (マルク) 3.75 | 4.40 |
| 耐火物 | (kg) 3.0 | 3.0 |
| 電 力 | (kWh) 50 | 65 |
| 水 | (m ³) 1.5 | 1.0 |
| 消耗品費 | (マルク) 1.5 | 1.65 |
| 償却費 (12%) | (マルク) 14.4 | 16.60 |

この原単位と SL-RN 法の原単位を比較しても、両者にはほとんど差が認められなかつた。両方法の今後は、現在稼動中のプラントがいかに早く目標生産量に達し、安定した操業を続けるかにかかっているといえる。

4.1.3 Allis-Chalmer 法^{25)~27)}

Allis-Chalmer 社では、1953年以來の酸化ペレット製造におけるグレートキルン法の経験を生かして、ロータリーキルンによる鉄鉱石還元の研究開発を行なつてきた²⁵⁾。

初めに開発された方法は、ACAR (Allis-Chalmers Agglomeration-Reduction) 法と呼ばれるものである。次いで CAF (Controlled Atmosphere Furnace) 法の開発が行なわれ、今日の Allis-Chalmer 法と発展してきた。そこで、この発展過程について触れることにする。

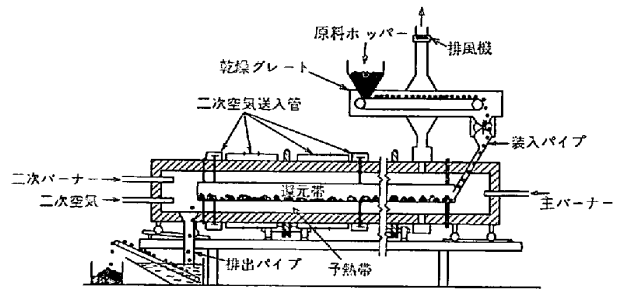


図11 ACAR 法のパイロットプラント

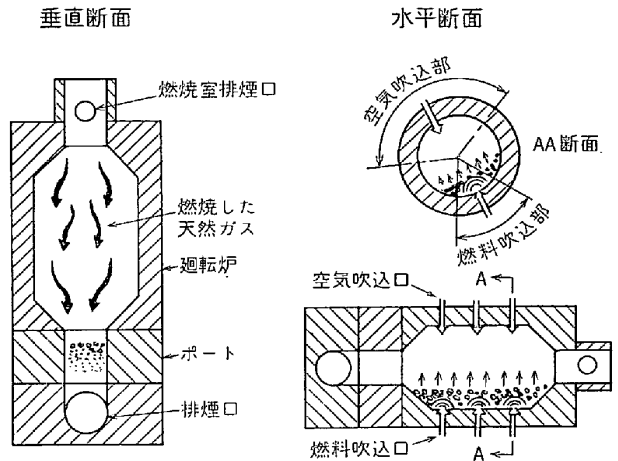


図12 CAF 法の炉の概要

ACAR 法²⁶⁾

図11にパイロットプラントの概要を示した。ロータリーキルンは外径0.9m長さ5.5mで、内部に内径38cmの金属製内筒を有しており、円周及び長さ方向の熱膨脹を考慮してロータリーキルンに支持されている。ロータリーキルンと内筒はともに回転できるように内筒へのペレットの装入と排出に工夫が加えられている。

3~9%のコークスを含んだ生ペレットは、グレートで乾燥し、内筒内で還元され排出される。主バーナーで発生した還元ガスは、ペレットと同方向に内筒を流れて排出され、ロータリーキルンと内筒の中間帯で、二次空気により燃焼して、中間帯の温度を約1050°Cに促持するようになっていく。

この設備で、Reserve 精鉄を原料とし、空燃比、コークス配合量、ペレット粒度、装入量などについて試験を行ない、金属化率96%の還元鉄を製造し、キューボラでの溶解試験を実施した。しかし1962年に、本法の工業設備への発展の可能性が少ないとして研究は中止された。

CAF 法²⁵⁾²⁷⁾

1965年より0.1m²のポットグレートと内径0.6m長さ0.6mのロータリーキルンを組み合わせた設備での試験が開始された。この設備はポットグレートによる予熱とロータリーキルンによる焼成と還元を行なえるようにしたものであり、ポットグレートに生ペレットを装入した

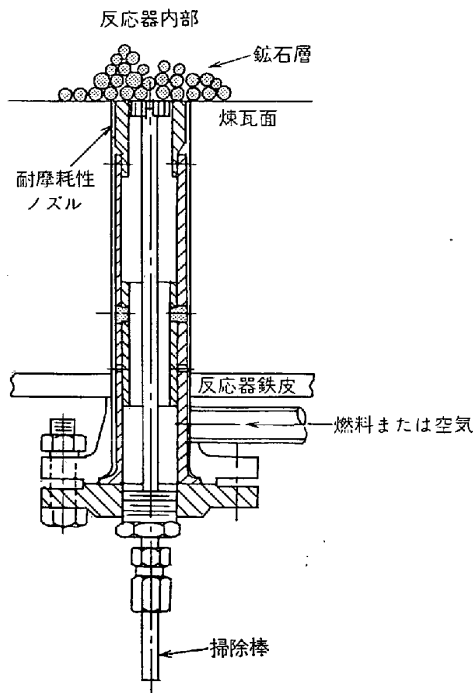


図13 燃料および空気吹込用ポート (CAF法)

のち、これを実験設備に取り付け、ロータリーで燃焼した高温ガスを下向に吸引して予熱したのち、設備を水平に倒して、予熱ペレットとロータリーキルンに送り込んで焼成および還元を行なうようになってきている (図12)。このロータリーキルンは同図に示したように、下部のポートから天然ガス又は石油を磁石層に吹込む。吹込まれた天然ガス又は石油は加熱された磁石層を通る間に熱分解を受け、生成したCOおよびH₂により磁石類が還元される。還元に寄与しなかつたガスおよび、磁石層を通過する間に分解しなかつた天然ガス又は石油は、上部ポートから吹込まれた空気によつて燃焼し、磁石層を還元に必要な温度まで加熱するようになってきている。燃料および空気吹込用のポートの詳細図を図13に示した。この設備による試験は1968年までに約300回実施され、ほぼ満足できる結果を得ることができた。ついで第1期の

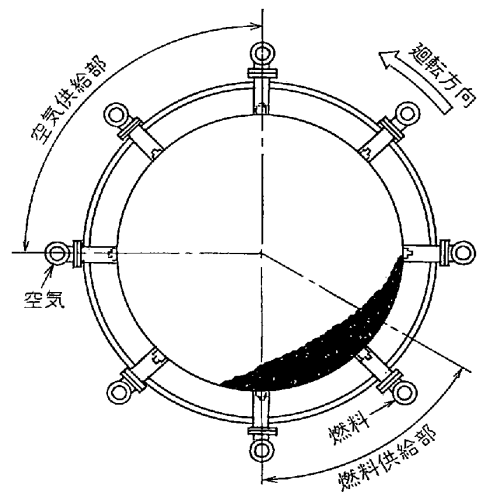


図15 ポートの配置状況 (Allis-Chalmer法)

連続式のパイロットプラントが1969年7月に稼動した。この設備は内径0.6m、長さ約2.1mの1組のポートのついた回転部分を有し、約55%の酸素を除去できる能力を持っている。この設備による試験は1970年1月まで続けられた。その結果、磁石層の温度調節を厳密に行なえばリングの生成が避けられることがわかった。そこで1970年6月に第2期のプラントが稼動した。これは長さ4.2mで2組のポートのついた回転部分を有し、95%以上の金属化率の製品が得られる能力を持っている。このプラントによる試験は1972年春まで続けられた。

1973年1月末より、Niagara Metals LimitedにあるStrategic-udy法の遊休キルンを改造しデモンストレーション試験が開始された。このプラントのフローを図14に、ポートの配置状況を図15に示した。このプラントでは、空気はポートばかりでなく、キルン中心軸まで挿入され装入側に吹き出すようになってきているエアポートからも供給される。

このプラントによる試験は現在も続けられ、ロータリーキルン中でガス還元を行なうこと、製品のカーボンコントロールが可能、ガス改質炉を必要としないなどの点

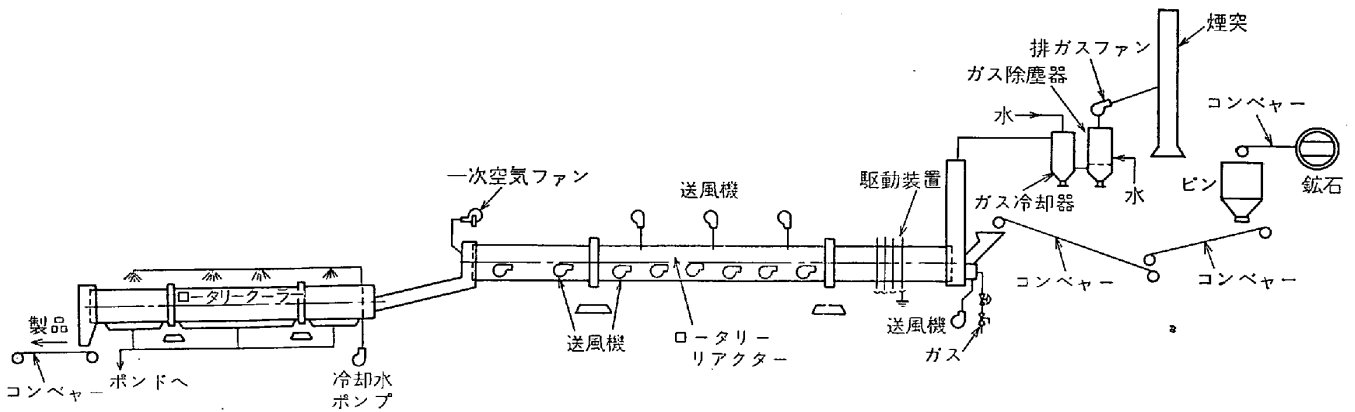


図14 Allis-Chalmer法による還元鉄製造系統図

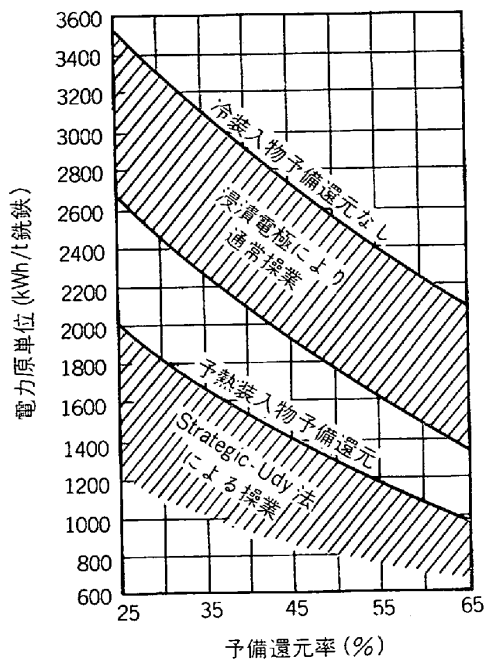


図16 予備還元率と電力原単位

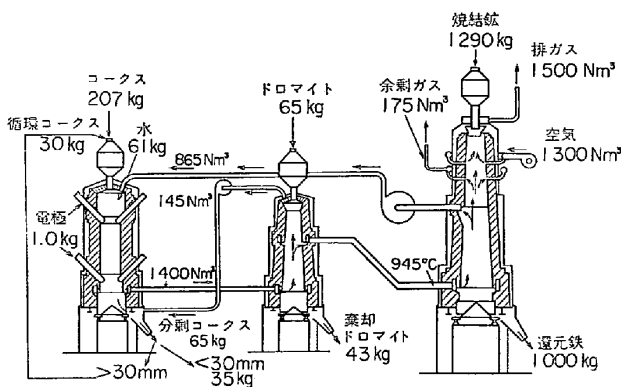


図17 Wiberg-Söderfors 法の還元鉄製造系統図

からユニークな方法といえるが、大規模生産の実績がなく今後に期待したい。

4.1.4 併用法

この方法は、これまでの方法と異なり、ロータリーキルンで40~60%程度に予備還元して電気製鉄炉に装入し、図16のように電力原単位を低下させることをねらったものである。

南阿の Highveld Steel and Vanadium Corp. とユーゴスラビアの Rudnici y Zelezara でこの方法が行なわれているが、後者の詳細は不明である。

Highveld Steel and Vanadium Corp.¹⁹⁾ では現在5系列が稼動している。原料は、T. Fe 55.4%, TiO₂ 13%, V₂O₅ 1.5~1.9% の含チタン精鉱、還元剤は、揮発分 32%, 固定炭素 55%, 発熱量 6800 kcal/kg の瀝青炭である。電気製鉄炉に装入される装入物の金属化率は40%である。

4.2 シャフト炉法

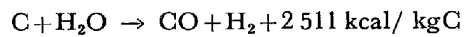
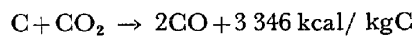
ロータリーキルン法の大部分が固体還元剤を使用するのに対し、以下に述べる各方法はガス体還元剤を使用しており、これが主流となりつつある。

シャフト炉法では、Wiberg-Söderfors 法, Midrex 法, Armco 法の工業設備が稼動しており、Purofer 法は1970年1月より500t/日のパイロットプラントで試験が続けられ、ブラジルで工業設備の建設が行なわれ、1976年に完成の予定である。

4.2.1 Wibreg-Söderfors 法²⁸⁾

この方法は、Höganäs法とともに実用化された方法としては最も古い方法で、最初の炉は1932年にSöderforsに建設されたが、現在では、スウェーデンで3基と、同方法を改良した設備が1基日立金属安来で稼動している。

この方法の系統図を図17に示した。還元ガスは、コークスを充填したガス発生炉にシャフト炉中段からの排ガスの送り込み次の反応によつて製造される。このときに必要な熱量は電気エネルギーで供給する。



得られた還元ガスの組成は CO : H₂ = 2~3 : 1 で、このガスは、石灰石またはドロマイトを充填した脱硫炉を通過して脱硫と温度調節を行なつたのちシャフト炉下部から炉内に吹込まれる。シャフト炉は最終還元帯、予備還元帯、予熱帯の3帯に分れており、新鮮な還元ガスが最終還元帯を上昇する間に装入物は FeO から金属鉄に還元される。最終還元帯と予備還元帯の境の所から、炉内を上昇したガスの2/3が抜き取られガス発生炉に送られる。残りの還元ガスは予備還元帯を上昇し、装入物を FeO の段階まで予備還元する。予備還元帯の上部ではノズルから空気を吹込み炉内を上昇したガスを燃焼させて装入物を約1000°Cまで予熱する。得られた還元鉄は、赤熱状態のまま、炉に連結した不活性ガスを満たした容器で冷却される。

文献に報告されている原単位の一例を次に示した。

| | |
|---------------|--------------------|
| ペレット (66% Fe) | 1.55 t |
| コークス | 123 kg |
| 天然ガス | 44 Nm ³ |
| 電力 | 850 kWh |
| 電極 | 0.68 kg |
| ドロマイト | 45.4 kg |
| 労力 | 1 man·hr |

天然ガスは還元ガス中の H₂ 量調整用として加えられるもので LPG を使用することもある。

本法のエネルギー消費量は 2.4×10⁶ kcal 程度と低いが、還元ガスの CO 含有量が高いので生産性が 8~10 t/m²・日と低く、高温ガスの循環ブローの大型化が困難で、今後の発展には多くを望めない。

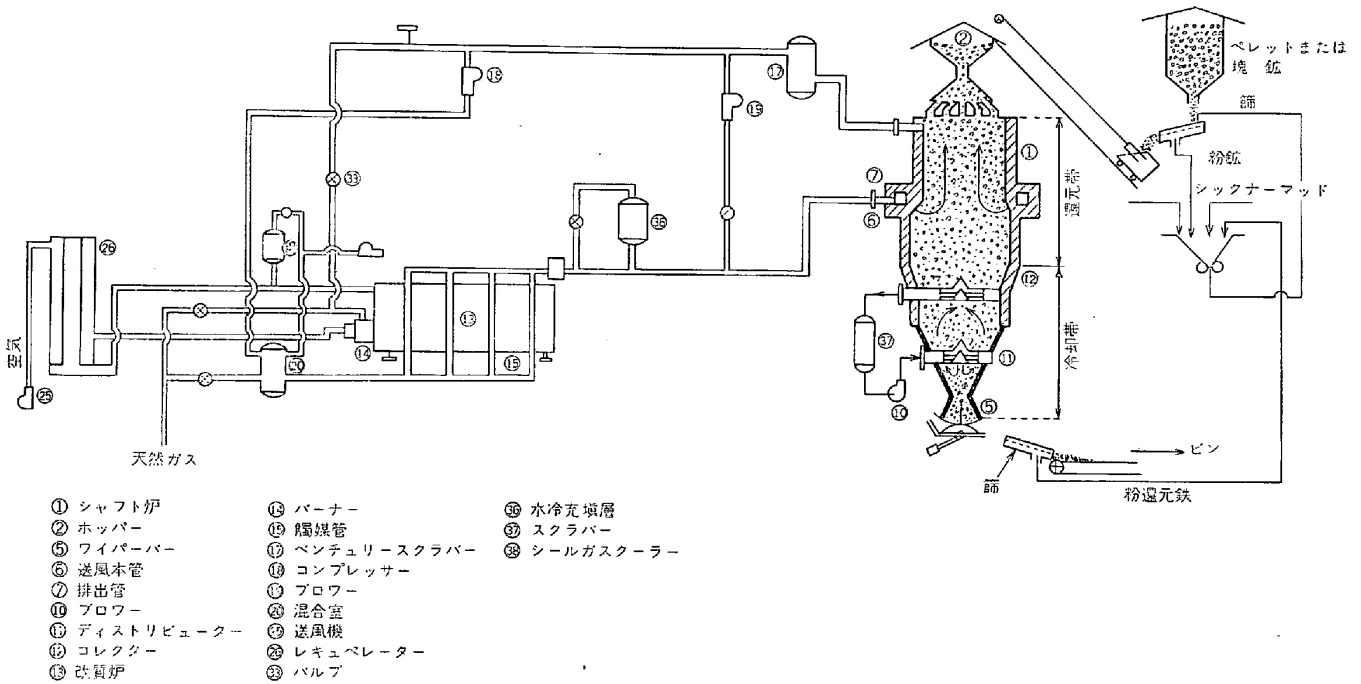


図18 Midrex 法の還元鉄製造系統図

4.2.2 Midrex 法^{29)~36)}

この方法は、Midland Ross Corporation の Midrex Division が開発した方法で、米国 Oregon 州 Portland の Oregon Steel が、本法によつて還元鉄を製造し、電気炉-連続铸造との組み合わせによるミニミルを 1969 年夏に稼動させてから一躍注目されるようになった²⁹⁾。本法をめぐる動きは活発で、Korf-Stahl が世界的な権利を取得し、Korf-European, Korf-American を設置して積極的に普及に務めている。我が国においては三井物産がその権利を持ち、神戸製鋼が製作権を取得した。

本法の特徴は、炉頂ガスを循環しその大部分を天然ガスの改質剤とする還元ガス製造法と、独立した循環系で還元鉄を冷却することにある。

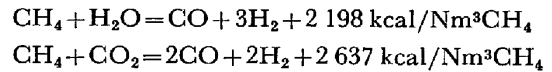
図 18 に Midrex 法の還元鉄製造系統図を示したが、Midrex 法の標準的な還元プラントには次のようなものが含まれている³⁰⁾。

- a) 改質炉燃焼バーナーと燃焼用空気を予熱するためのレキュペレーターからなる燃焼系統 (新しいプラントは、改質炉の前に熱交換器を設置して空気を予熱する)
- b) 還元ガス製造用の改質炉
- c) 鉄鉱石類の還元用シャフト炉
- d) 還元ガス、不活性ガス、プロセスガス、冷却用ガス、集塵用ガスの清浄および汚染水の循環系統
- e) シールガス又は不活性ガスの循環系統
- f) オンラインでのガスサンプリングおよび分析系統
- g) 中央制御室

ガスの流れ³²⁾

還元炉から排出された炉頂ガス (350~400°C) は、ベ

ンチュリースクラバーで除塵冷却される。このガスの 60~70%はコンプレッサーを経て混合室に送られ新鮮な天然ガスと混合されるが、その混合比は化学量論と一致するように調整される。この混合物は変成炉の触媒の入った反応管内で次のような接触反応を起し、CO+H₂ 95%以上の還元ガスを得る。



このときの還元ガスの温度は 950~1000°C である。このガスの一部を水冷充填層を通過させ羽口からの吹込温度を 800~900°C に調整する。

先に示したように還元ガスの生成反応は吸熱であり、これに必要な熱は残りの炉頂ガスと天然ガスを約 600°C に予熱した空気で燃焼させて供給される。この予熱空気はレキュペレーターで約 1150°C の改質炉排ガスと熱交換して得る。羽口から吹込まれた還元ガスはシャフト炉中を上昇し、装入物を還元して炉頂より排出される。各部分のシールガスは、改質炉の排ガスから得ている。

装入原料

現在各プラントで使用している装入物の化学組成と粒度を表 7 に示した³¹⁾³³⁾。これらの装入物の T.Fe は 67~69%と高品位であり、粒度範囲も 9~16 mm 60% 以上と狭い。

装入物として要求している性状は次のとおりである。鉄鉱石又は酸化ペレットは 10~30 mm の狭い粒度範囲を保ち、-5 mm は 6%以下でなければならない。機械的強度は、輸送中に多量の粉が発生しない程度でよく、高炉装入物ほどの高い強度を必要としない。被還元性は良

表7 Midrex 法で 使用 され ている 装 入 物

| 銘 | 柄 | 化 学 組 成 (%) | | | | | | | | | | 粒 度 分 布 (%) | | | | | | | 備 考 |
|----------------|---|-------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------------|------|-----|-----|---------------------|--|--|-----|
| | | T.Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P | S | +19 | +16 | +13 | +9 | +6 | +3 | -3 | | | | |
| LKAB Pellet | | 68.13 | 1.53 | 0.74 | 0.12 | 0.30 | 0.009 | 0.002 | 4.7 | 5.7 | 35.6 | 39.3 | 7.6 | 2.2 | 5.2 | Georgetown, Hamburg | | | |
| Brazil Pellet | | 68.12 | 1.01 | 0.91 | 0.59 | 0.11 | 0.027 | 0.009 | 10.0 | 12.2 | 40.8 | 15.5 | 14.3 | 2.1 | 3.2 | Georgetown, Sidbec | | | |
| Hilton Pellet | | 67.08 | 2.18 | 0.25 | 0.22 | 1.40 | 0.005 | 0.006 | 0.4 | 0.5 | 14.6 | 69.8 | 12.5 | 0.9 | 1.0 | Sidbec | | | |
| Carol Pellet | | 65.26 | 5.73 | 0.33 | 0.34 | 0.26 | 0.012 | 0.002 | 4.5 | 6.1 | 34.3 | 45.7 | 5.2 | 1.0 | 3.2 | Sidbec | | | |
| Marcona Pellet | | 67.3 | 1.40 | 0.58 | 0.34 | — | 0.005 | 0.005 | — | — | — | — | — | — | — | Portland | | | |
| Mutuca Lump | | 67.46 | 0.70 | 1.18 | — | — | 0.042 | 0.005 | 9.8 | 12.4 | 41.2 | 15.1 | 14.2 | 2.0 | 3.5 | Sidbec | | | |

好でなければならず、還元温度まで加熱される間および還元中に粉化しないことが好ましい。

還元だけを考えれば上記の物理性状が中心となるが、後工程では脈石と随伴元素の量が経済的に大きく影響するので重要である。脈石特に酸性成分の量はできるだけ低くしなければ余分の電力が必要となる。電気炉用原料とする場合には、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 3% 以下、 T. Fe 65~67% ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)/ Fe 5 以下が望ましい。

改質炉

炉頂ガス中の CO_2 と H_2O と天然ガスを連続的に接触反応させるようになっており、他の方法のように酸素、空気、水蒸気を外部から加える必要がない。

40 万 t/年のプラントでは、触媒を入れた反応管 40 本を 1 系列とし、これが 4 系列ある。反応管は内径 260 mm の耐熱合金製で、ガスの入口すなわち反応管の下部には、触媒作用のないアルミナボールを入れ、上部には Ni を含んだ触媒が入っている。改質炉の温度は 1000~1100°C に保持されている。

還元炉

シャフト炉は羽口水準で内径 4.8m の円筒形をしており、ここから階段状に下部が絞られている。装入物は Octopus と呼ばれる装入装置 (装入管は 28 本) を通つて装入され炉内を降下する。還元ガスは羽口から炉内に吹込まれ炉内を上昇しながら還元作用を行ない、炉頂部より炉外に取り出される。

還元帯を通過した装入物は炉下部で冷却される。ここでは N_2 40% 程度の冷却ガスをディストリビューターを経て炉内に送り込み、コレクターで捕集し炉外に排出され、スクラバーで冷却除塵後、送風機で炉内に再び送り込まれる。この冷却帯には 3~5 コのプレーカーがある。還元鉄の排出速度は、このプレーカーと炉底のワイパー式排出装置によつて調整される。

還元帯と冷却帯の内容積は、ほぼ同一に設計されており、それぞれの滞留時間は 6 hr を標準としている。

SIDBEC-DOSCD の稼動状況³³⁾

現在稼動している Midrex 法の炉で最も新しいものは、SIDBEC-DOSCO の炉である。この炉は 1973 年 4 月 11 日に稼動を開始したが、稼動後約 1 カ月で 900 t/日の生産量に達し、1 年間の稼動率も 90% 以上に達した。この炉は Midrex 法の 5 基目のもので、それまでの炉の稼動経験にもとづいて種々の改善が加えられている。最近の操業では、天然ガスの消費量 3.0 Gcal、電力 105 kWh、水 1.5m² の成績が得られ、生産速度も 42~45 t/hr に達している。

この SIDBEC の成績は最も良いものであるが、Midrex 炉の代表的操業成績として次のような発表がある³⁵⁾。

表8 Midrex 法での還元鉄の化学組成 (%)

| | T.Fe | M.Fe | C | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|------------------|-------------|-------------|---------|------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| Oregon Steel | 92 | — | 0.8~1.4 | 0.4~1.2 | 0.3~0.55 | 0.4~0.6 | 0.01~0.46 |
| Georgetown Steel | 92 | — | 0.8~1.7 | 1.25~2.0 | 0.5~1.2 | 0.3~1.7 | 0.1~0.5 |
| Hamburg Steel | 92~96 | 91 | 0.8~1.2 | 2.00 | 0.70 | 0.25 | 0.5 |
| SIDBEC-DOSCO | 88.24~93.83 | 81.99~87.47 | — | 1.16~7.63 | 0.44~0.91 | 0.38~0.65 | 0.25~1.78 |

| | S | P | Mn | Cu | 脈石 | 金属化率 | 強度 |
|------------------|-------------|-------------|----------|------------|---------|--------|--------|
| Oregon Steel | 0.002~0.02 | 0.007~0.04 | 0.05~0.1 | 0.01~0.07 | 3.0~6.0 | >92% | >57 kg |
| Georgetown Steel | 0.002~0.01 | 0.007~0.04 | 0.05~0.1 | 0.005~0.01 | 3.0~5.0 | >92% | >68 kg |
| Hamburg Steel | 0.010 | 0.025 | — | — | — | 94~95% | >57 kg |
| SIDBEC-DOSCO | 0.003~0.008 | 0.001~0.019 | — | — | — | — | >75 kg |

| | | |
|----------------|-------------------|---------|
| 生産量 | (t/年) | 400 000 |
| 金属化率 | (%) | 92~96 |
| 還元鉄のC量 | (%) | 0.7~2.2 |
| 稼働率 | (%) | 95 |
| 天然ガス消費量 | (Gcal) | 3.05 |
| 電力消費量 | (kWh) | 135 |
| 水消費量 | (m ³) | 1.5 |
| 要員 (メンテナンスを含む) | (人) | 55 |

製品

各工場の製品の代表例を表 8³⁰⁾31)34)36) に示した。Georgetown では製品を、サイロ中で Passivation 処理 (還元鉄の表面に薄い酸化被膜を作る) し、これを長距離輸送しその効果を実証している。

SIDBEC で製品に要求している特性は次のとおりである³⁴⁾。

- i) 製鋼工程に有害な成分を含んでいないこと。
- ii) T. Fe が 92% 以上であること。
- iii) 脈石含有量が低く、SiO₂+Al₂O₃ は 4% をこえないこと。
- vi) 金属化率が 93% 以上であること。
- v) Fe₃C の形で C が均等に分布し、C 値は目標値の ±0.3% であること。
- vi) -5 mm は 4% 以下であること。

4.2.3 Armco 法

Armco 法の場合は Midrex 法と異なり、実験室規模から一段階ずつ研究を進めて現段階に到達しているが、この過程で改良および経験が積み重ねられたので、この発展の過程をたどつてみることにする³⁷⁾³⁸⁾。

1962 年 6 月より 100mm 径のシャフト炉の試験を行なった。固定層では 760°C で還元するとペレット同志が互にくつついてクラスターを作るが、移動層では 920°C の還元でクラスターの生成も棚吊もなかつた。また移動層の方が、温度、還元率の調整が容易である、などのことが明らかになった。

1963 年には 150 mm 径の公称 1 t/日の炉に、天然ガスの部分酸化による改質炉を付属させたものを作った。ここでは、還元温度が高く高品位ペレットを原料と

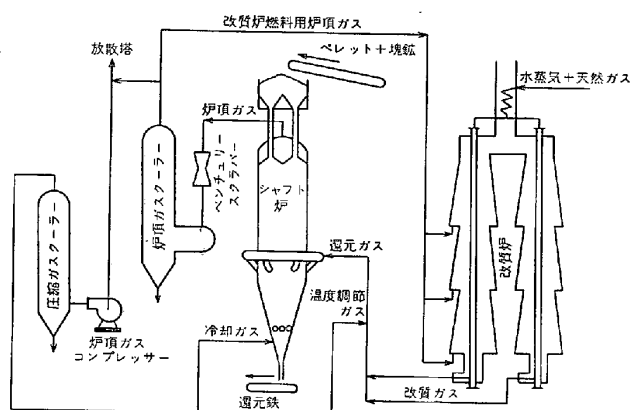


図19 Armco 法の還元鉄製造系統図

するとクラスターが生ずること、還元率 96% 以上の還元鉄が容易にできることがわかった。

1964 年 4 月からは、内径 1 m、高さ 12m の公称 50 t/日の炉による試験を開始した。初めは炉内でクラスターが生じ、順調に操業できなかつたが、ペレットをよく篩別することにより解決した。この炉では、部分酸化と炉頂ガス中の CO₂ による改質とを行ない、ガス製造に関する知見を得ている。

これらの試験にもとづき、1972 年後半には 1000 t/日のプラントを Houston に完成した³⁹⁾。このプラントの特徴は、還元ガスは天然ガスの水蒸気改質で作られ、排ガスの一部は改質炉の加熱用燃料に、残りは還元鉄の冷却に用いられることである。

図 19 に Armco 法の還元鉄製造系統図を示した⁴⁰⁾⁴¹⁾。この図からも明らかのように Midrex 法に比しそのフローが簡単である。

ガスの流れ

炉頂ガスは、ベンチュリースクラバーからクーラーに送られ、ここを出た所で 2 つに分かれ、60~70% は改質炉の燃料として利用され、残りの 30~40% は炉頂ガスコンプレッサーからクーラーに送られる。この圧縮し冷却した炉頂ガスの大部分はシャフト炉の下部から吹込まれ、還元生成物の冷却に使われる。残りは、改質炉から

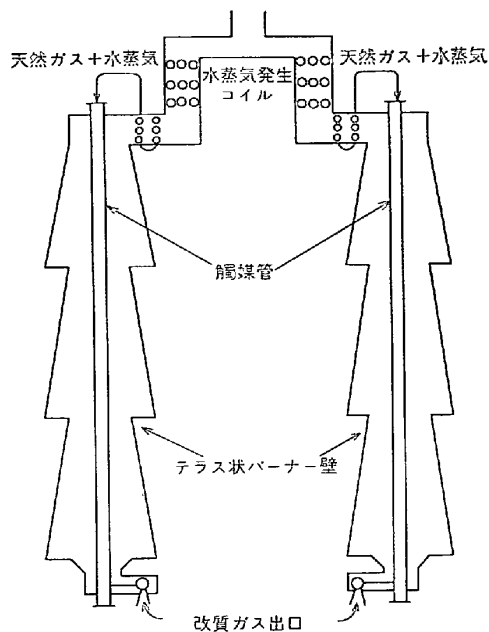


図20 水蒸気改質炉 (Armco 法)

羽口に送られる熱還元ガスの温度調節に使用される。シャフト炉下部から吹込まれた冷却用ガスは、還元生成物と熱交換しながら温度を高め、羽口部から吹込まれた熱還元ガスと混合しシャフト炉を上昇する。

装入原料

現在使用されている原料の化学組成を次表に示す。

(単位 %)

| 銘柄 | T. Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|----------------|-------|------------------|--------------------------------|------|-------|
| Pea Ridge ペレット | 67.1 | 2.45 | 0.45 | 0.34 | 0.21 |
| MBR 塊 鉄 | 69.5 | 0.56 | 0.34 | 0.82 | 0.047 |

| 銘柄 | P | S | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------------|-------|-------|-------------------|------------------|
| Pea Ridge ペレット | 0.088 | 0.001 | 0.027 | 0.028 |
| MBR 塊 鉄 | 0.038 | 0.011 | 0.011 | 0.005 |

標準操業は、ペレット 80%、塊鉄 20% の配合で行なわれている。使用するペレットの性状としては次のものが要求されている。

化学組成：T. Fe 66%以上、脈石 5%以下
粒 度：19~6 mm、-6 mm 8%以下

常温強度：タンブラー強度 92%以上
圧潰強度 113 kg 以上

被還元性：90 min 以内で95%の還元率に達すること
ふくれ指数：15% 以下

還元後強度：18 kg 以上

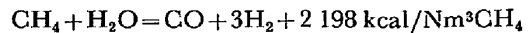
特に注意する点として、装入前に篩別し粉の混入を避ける。SiO₂ 含有量は3% 以下とする、ペレットの場合クラスター生成の原因となるアルカリ含有量を調整す

る、などを挙げている。

改質炉

Foster-Wheeler 社製の水蒸気改質炉で、詳細を図 20 に示した。

天然ガスと水蒸気を混合して触媒を充填した反応管に送ると次のような接触反応を起し、CO+H₂ を90% 以上含んだ還元ガスが得られる。



この改質炉では、steam/carbon 比が1.4 と非常に低い所でも接触反応が起こるような特殊な触媒が用いられており、発生した還元ガス中の水蒸気含有量が低いので、冷却して水蒸気を除くことなく、改質炉から直接シャフト炉に吹込むことができる。

Houston 工場では、それぞれが必要還元ガス量の60% を供給する能力を有する改質炉2基を持っている。これは改質炉が故障してもシャフト炉の操業を停止しないための配慮によるものである。

それぞれの改質炉には、15 cm 径の反応管が96本あり、反応管入口は538°C、2.2 kg/cm²、反応管出口は954°C、1.4 kg/cm² で操業するようになっている。

改質炉出口での還元ガス組成は次のようで、羽口吹込温度は766°C である。

(単位 %)

| H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | N ₂ | H ₂ O |
|----------------|------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|
| 68.3 | 20.2 | 2.0 | 1.1 | 0.1 | 8.4 |

改質炉の加熱は、天然ガスでも炉頂ガスでも行なえるようになっているが、シャフト炉の操業が順調になれば必要燃料の全量が炉頂ガスで供給される。燃焼用空気は自然のドラフトで供給され、ブローを必要としない。

安全上およびガスバランスの問題から、改質炉とシャフト炉の間に放散塔を設けてある。

シャフト炉

シャフト炉の詳細を図 21 に示した。炉頂では4.6m の径を有し、羽口部では5.03m の径を有している。装入原料はシャフト炉頂の原料槽底部の4本の装入管を通り、重力によって炉内に装入される。装入管にはバルブが付いており、操業中は開になっている。またこれらの装入管中を流れる少量の炉頂ガスは図 22 のようにスチームエジェクターによって引き出され、シャフト炉から排出される炉頂ガスのダウンカマー（下降管）に送り込まれる。炉内に装入された原料は炉中を降下して乾燥予熱後還元される。羽口部の下には、円錐型の冷却部があり、その先端は20 cm 径まで絞られ排出管につながっている。ここにも装入管と同様なバルブが付いており、排出管の先端にも図 23 のようにスチームエジェクターがついており、排出部でのガスの漏洩を防止している。装入物の降下速度は冷却部についているブレーカーロール

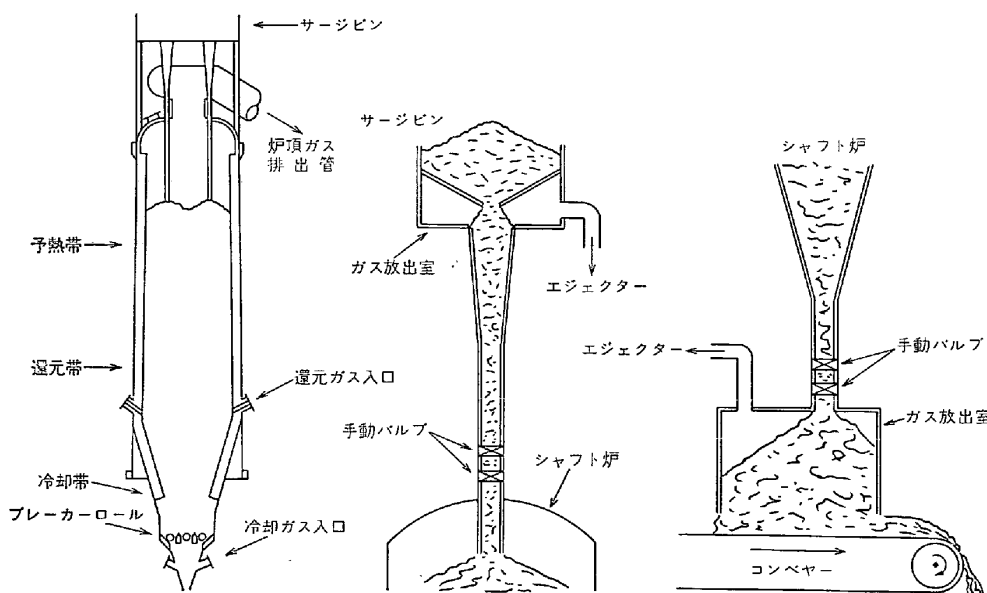


図21 シャフト炉 (Armco 法)

図22 装入方式 (Armco 法)

図23 排出方式 (Armco 法)

表9 Armco 法での還元鉄の化学組成 (%)

| 銘柄 | T.Fe | C | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | S | P | Mn | 金属化率 |
|------------------|------|-----|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Pea Ridge Pellet | 90.9 | 2.4 | 3.2 | 0.6 | 0.44 | 0.01 | 0.11 | 0.03 | 91 |
| MBR Lump | 95.4 | 1.6 | 0.7 | 0.4 | 0.10 | 0.01 | 0.05 | 0.06 | 95 |

で調節され、排出速度は排出コンベヤーで調整される。
Houston の稼働状況⁴²⁾⁴³⁾

1972年6月に操業を開始したが、その後種々の手直しが行なわれ、1973年6月より順調に稼働を開始した。1973年7月より1974年1月までの8カ月間の生産量は20101tであつた。この期間の製品は、還元率91.9%、金属化率90%であり、設備稼働率は82.7%であつた。

1974年3月初めにプラントを休止し大改造を行なつた。それ以後日産量は953tから998tに増加し、羽口吹込還元ガス温度を743°Cから771°Cに上げることができた。還元生成物の排出温度も室温程度となりコンベヤーの焼損事故もなくなつて稼働率を上げることができた。

改質炉は、現在 steam/carbon 比 1.5 で操業されている。改質ガスの出口温度は 871°C に保持されている。このような温度にしているのは、電気炉工場で溶鉄装入量が多く、高い金属化率の還元鉄を必要としないからである。

天然ガス消費量は、プラントの改造により 4.2Gcal/t 成品から 3.2Gcal/t に低下した。電力消費量はほとんど変化なく 39kWh/t 成品であつた。

製品

Houston で得られる製品の代表的な化学組成を表9に

示した。最近、製品の予想コストとして表10⁴²⁾が発表されており、そのコストは50ドル台である。

4.2.4 Purofer 法^{45)~51)}

この方法は、初め Hüttenwerk Oberhausen A. G. が開発したものであるが、August Thyssen Hütte との吸収合併後は、Thyssen-Purofer A. G. が開発を続けている。1961年2月からの2.5t/日のプラント、1963年5月からの5.8t/日のプラント、1964年の25t/日のプラントによる操業試験結果によつて作られた500t/日のプラントによる試験が、1970年1月より続けられ、最近では生ペレットの装入とか、熱間ブリケットの試験が行なわれている。

本法は、Midrex 法、Armco 法がシャフト炉中で還元と冷却を行ない連続して排出するのに対し、シャフト炉では還元だけを行ない熱間で切出し、別系統で冷却を行なうことと、改質炉を2基有し、950°Cの還元ガスを交互に製造することを特徴としている。図24にPurofer法の還元鉄製造系統図を示した⁴⁹⁾⁵⁰⁾。

ガスの流れ

本法では、炉頂ガスの利用の仕方に次の2とおりがあ

a) 空気による改質 (図25)

シャフト炉の炉頂ガスはベンチュリースクラバーで冷

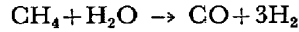
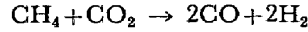
表10 Armco 法の還元鉄製造原価

| | | | | | |
|-------------------------|--|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 前提条件 | 日産 1200t/日 還元鉄組成 92%Fe 1.5%C 稼働率 90% 装入物 66%Fe 4%脈石 | | | | |
| 生産量 | 日産量 (t) | 成 品 | | 鉄 分 | |
| | 月産量 (t) | 1 200 | | 1 104 | |
| | 年産量 (t) | 33 000 | | 30 360 | |
| 原 料 | ペレット 使用量 | 量 | 価 格 (ドル)/t | 量 | 価 格 (ドル)/t |
| | 粉発生量 | 1.50 t | 33.00 | 1.60 | 35.28 |
| | 実装入量 | 10% | 1.68 | 10% | 1.83 |
| 労 力 | 監督 操業 メンテナ ンス要員 | (man·hr) | | (man·hr) | |
| | | 0.03 | | 0.03 | |
| | | 0.12 | | 0.13 | |
| | 計 | 0.27 | 2.44 | 0.29 | 2.65 |
| 修繕費 | 修繕品 予備品 | | 0.70 | | 0.76 |
| | 計 | | 1.15 | | 1.25 |
| ユー ティ リ テ ィ | 天然ガス | 3.68Gcal | 3.05 | 4.0Gcal | 3.32 |
| | 電力 | 43kWh | 0.30 | 47kWh | 0.33 |
| | スチーム | 515 kg | 0.50 | 560 kg | 0.54 |
| 補給 副原 料 | 窒素 | 1.8Nm ³ | 0.25 | 2.0Nm ³ | 0.27 |
| | 水 | 2.7Nm ³ | 0.02 | 3.0Nm ³ | 0.02 |
| | 副原料 | — | 0.23 | — | 0.25 |
| | 計 | | 4.35 | | 4.73 |
| 原料および成品 処理 | | | 0.18 | | 0.20 |
| 償却 および 金利 | 償却 金 利 | 12年 14% | 4.21 7.07 | 12年 14% | 4.58 7.69 |
| | 計 | | 11.28 | | 12.27 |
| | 原料費および償却、金利を除く合計 | | 8.82 | | 9.59 |
| 還元鉄の製造費 | | | 51.42 | | 55.32 |

却除塵される。このガスは第1の改質炉に送られ空気で燃焼し、触媒の入った Reformer Chamber を約 1400°C に加熱する。この燃焼排ガスは煙突から排出される。約 40 min 後には、このガスの流れは第2の改質炉に切り換えられる。高温になった第1の改質炉には、空気と天然ガスが送り込まれ Reformer Chamber 中で $CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$ の接触反応が行なわれ、約 1200°C の還元ガスが作られ、950°C ± 10°C に温度調節したのちシャフト炉に吹込まれる。この時の熱バランスを図26に示したが、4.7 Gcal/t の熱量が必要である。

b) 炉頂ガスによる改質 (図 27)

第1の改質炉を炉頂ガスを空気で燃焼して約 1400°C に加熱し、約 40 min 後に第2の改質炉に切換えることは前項と同様だが、高温になった第1の改質炉には天然ガスと炉頂ガスが送り込まれ



の反応により高温の還元ガスが得られる。この時の必要熱量は図 28 に示すように 3.3 Gcal である。

この両方法による還元ガス組成を表 11 に示した。

装入原料

500 t/日プラントで使用した原料の化学組成を表 12 に示した。装入原料はシャフト炉に装入前に -6 mm が篩別けられ、塊鉱は 25~6 mm、ペレットは 20~6 mm を使用した。

改質炉

改質炉は図 24 に示したような構造を有し、触媒の充填した Reformer Chamber と煉瓦を格子状に積んだ Checker Chamber の2室に分かれている。

Reformer Chamber に充填された触媒は

- i) 煤の発生を阻害するのに必要な耐高温性
 - ii) 改質雰囲気から還元性から酸化性に変ることへの抵抗性
 - iii) $H_2 + CO$ 量の高い還元ガスを1段で変成する。
- などの特性を有し、独自に開発されたものである。

Checker Chamber は、冷却室の動きと、温度を均一にする Equallizing Chamber の予備的な動きをする。

Reformer Chamber を出る還元ガスは1200~1300°C であるが、Checker Chamber を通つて 1000°C 以下に下がり、Equallizing Chamber を通つて 950 ± 10°C に調節される。

Reformer Chamber の触媒層は 1400°C まで加熱され、触媒に有害な硫黄が取り除かれるので、300ppm までの硫黄を含んだ天然ガスが使用できる。

シャフト炉

シャフト炉の構造を図 29 に示した。装入物は2ベル式装入装置で装入され、下方に移動する。還元ガスは底板上の両端から 1.5 atm 程度の圧力で吹込まれる。炉頂ガスはベンチュリースクラバーで除塵されて改質炉に送られる。装入は装入層のレベルを測定しながら自動的に行なわれる。シャフト炉の形状は装入物が良く降下するように末広がりとなつており、断面は円形に近い楕円形となつている。シャフト炉の底には2個の Discharge Plough があり、この Plough は水圧で交互に移動し、還元生成物を約 800°C の高温で排出する。2方向に排出された還元生成物は、Collecting Hopper, Double Bell Lock を経てコンテナに満たされ、そのまま製鋼工場に運ばれて使用される。

現在の 500 t/日のシャフト炉は径 3 m、有効高さ 7 m、有効内容積 90m³ で、改質炉は径 4.5 m、長さ 32 m

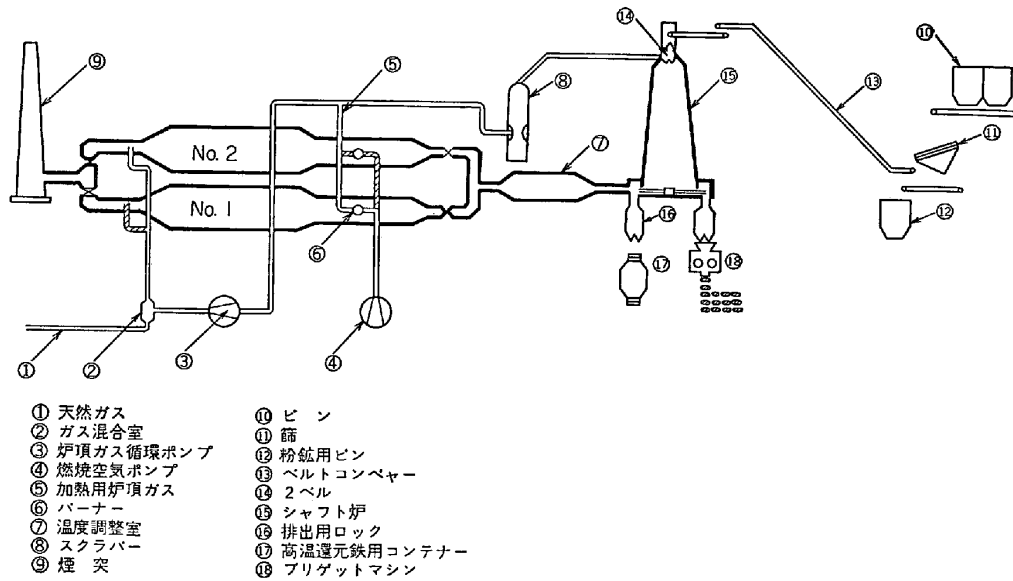


図24 Purofer 法還元鉄製造系統図

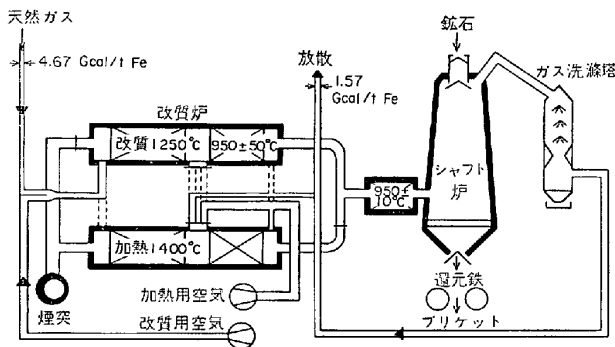


図25 空気による改質 (Purofer 法)

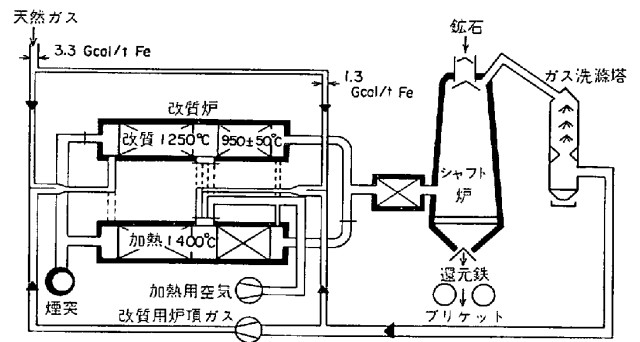


図27 炉頂ガスによる改質系統図 (Purofer 法)

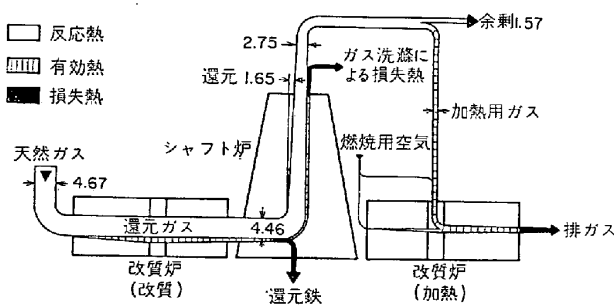


図26 空気による改質のエネルギーフロー (Purofer 法)

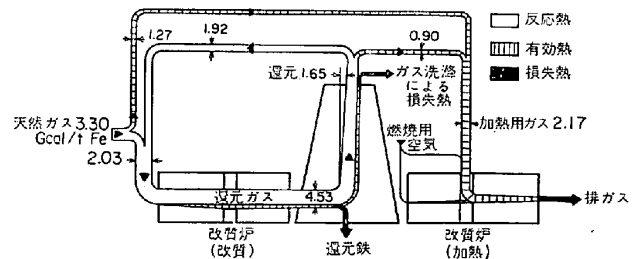


図28 炉頂ガスによる改質のエネルギーフロー (Purofer 法)

である。

1000 t/日プラント

ブラジル, Santacruz に COSIGUA が, 1000 t/日のプラントを建設中で 1976 年に稼動を予定している。ブラジルでは天然ガスの入手が困難であるため, 重油の部分酸化によつて還元ガスが作られ, Purofer 法本来のガス製造法は採用されていない。

このプラントについてのデータは次のとおりである。

鉄鉱石: 鉄分 66~68%, 粒度 6~30 mm の塊鉄 1520 t を使用

重油: 5%以下の S の重油を 370 t を使用, 3.5 Gcal/t M. Fe に相当

酸素: 純度 99% の酸素を 260 000 Nm³ 使用

電力: 375 kWh/t M. Fe (ホットブリケット用も含む)

還元鉄: 金属化率 92% の還元鉄を 1070 t 生産し, 半分はホットブリケットにする。

還元ガス: H₂ 45.2%, CO 44.1%

表11 Purofer 法における還元ガス組成

| 改質方法 | | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | CH ₄ | CmHn | N ₂ |
|-----------|------|----------------|------|-----------------|------------------|-----------------|------|----------------|
| 空気による改質 | 天然ガス | — | — | 5.4 | — | 88.1 | 2.5 | 3.8 |
| | 還元ガス | 38.5 | 20.9 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | — | 38.2 |
| 炉頂ガスによる改質 | 天然ガス | — | — | 5.5 | — | 88.6 | 3.0 | 4.9 |
| | 炉頂ガス | 33.6 | 23.8 | 22.0 | 15.6 | 2.5 | — | 2.5 |
| | 還元ガス | 49.2 | 43.3 | 1.1 | 1.4 | 2.5 | — | 2.5 |

表12 Purofer 法で使用された原料の化学組成 (%)

| 銘柄 | T.Fe | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P | S | 使用量 (%) |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|------|------|--------------------------------|-------|-------|---------|
| Carol Pellet | 65.1 | 92.5 | 5.61 | 0.40 | 0.43 | 0.35 | 0.014 | 0.010 | 24 123 |
| Itabira Pellet | 66.3 | 92.4 | 1.50 | 1.37 | 0.18 | 0.79 | 0.024 | 0.010 | 116 556 |
| Malmberget Pellet MPS | 67.9 | 96.0 | 0.95 | 0.10 | 0.30 | 0.60 | 0.010 | 0.010 | 4 352 |
| Malmberget Pellet MPB | 67.6 | 96.2 | 1.30 | 0.35 | 0.36 | 0.75 | 0.015 | 0.010 | 30 652 |
| Svappavara Pellet | 66.7 | 93.4 | 1.18 | 1.25 | 0.35 | 0.87 | 0.041 | 0.010 | 1 330 |
| Itabira Lump | 66.3 | 91.8 | 1.18 | 0.10 | 0.05 | 1.50 | 0.050 | 0.020 | 382 |
| Mutuca Lump | 67.7 | 93.3 | 0.7 | 0.12 | 0.10 | 1.40 | 0.048 | 0.010 | 9 916 |
| Feijao Lump | 67.8 | 93.9 | 1.7 | 0.15 | 0.10 | 0.70 | 0.048 | 0.013 | 10 132 |

表13 Purofer 法で作られた還元鉄の化学組成 (%)

| 使用原料 | T.Fe | M.Fe | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P | S | C | 金属化率 |
|-----------------------|------|------|------------------|------|------|--------------------------------|-------|--------|------|------|
| Carol Pellet | 89.0 | 85.3 | 7.6 | 0.5 | 0.58 | 0.46 | 0.017 | 0.004 | 0.35 | 95.8 |
| Itabira pellet | 92.7 | 87.5 | 2.08 | 1.65 | 0.18 | 1.04 | 0.031 | 0.003 | 0.70 | 94.4 |
| Malmberget Pellet MPS | 94.8 | 90.4 | 1.35 | 0.15 | 0.36 | 0.76 | 0.016 | 0.004 | 0.66 | 95.4 |
| Malmberget Pellet MPB | 93.7 | 89.7 | 1.71 | 0.30 | 0.35 | 0.94 | 0.012 | 0.004 | 0.68 | 95.7 |
| Svappavara Pellet | 93.1 | 88.2 | 1.57 | 1.65 | 0.25 | 0.93 | 0.025 | 0.003 | 0.75 | 94.7 |
| Itabira Lump | 91.0 | 80.4 | 1.66 | 0.17 | 0.08 | 2.21 | 0.062 | 0.004 | 0.46 | 88.3 |
| Mutuca Lump | 94.6 | 89.9 | 0.77 | 0.15 | 0.13 | 2.10 | 0.062 | 0.004 | 0.60 | 95.5 |
| Feijao Lump | 94.2 | 89.5 | 2.49 | 0.21 | 0.14 | 0.97 | 0.069 | 0.0035 | 0.65 | 95.0 |

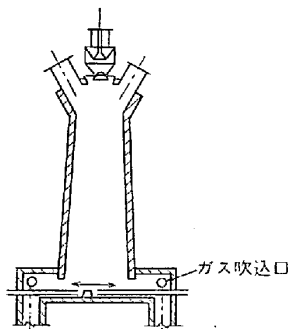


図29 Purofer 法のシャフト炉の構造

製品

Purofer 法で得られた還元鉄の化学組成を表 13⁵¹⁾に示した。本法の還元鉄の特徴は、この表で見る限り炭素含有量の低いことといえる。

4-2-5 シャフト炉法の比較

Midrex, Armco, Purofer 法の比較を表 14 に示した。各方法の問題点を列記すると次のようになる。

Midrex 法：還元ガスと冷却ガスを別のサイクルで吹込んでいるが、両者の圧力バランスをうまく取る必要が

ある。炉頂ガスを循環し、天然ガスの改質に使用するので、天然ガスばかりでなく装入物にも S の制限が必要である。ガス循環系が複雑で故障の原因となりやすい。

Armco 法：冷却ガスをシャフト炉下部から吹き込みシャフト上部に向って流しているが、中段から吹込む還元ガスと温度が異なると、シャフト炉内で温度分布に不均一が生じ、還元率のバラツキ、棚吊りの原因となる。排ガスを冷却用ガスとして使用しているため還元鉄の炭素含有量が高くその調整もむづかしい。

Purofer 法：還元鉄を高温のまま容器に排出する方式を取っているため高温の還元鉄を排出する設備上の問題点を解決し稼働率を上げる必要がある。還元鉄の炭素含有量が低い。

4-3 流動層炉法

本法については、本誌 60 巻 10 号に「鉄鉱石の流動還元について」と題する技術資料があるので、現在工業化されつつある HIB 法及び FIOR 法について主として説明する。

4-3-1 H-Iron 法^{52)~61)}

この方法は Hydrocarbon Research Inc. と Bethle-

表14 主要シャフト炉法の比較法

| | Midrex 法 | Armco 法 | Purofer 法 |
|-------|--|---|--|
| シャフト炉 | Octopus+シールガス還元帯 150m ³ 有重力排出, シールガスを通つて排出 ワイパーシステム 約 800°C 上部は円筒状, 下部は円錐状 炉壁に埋込まれた還元ガス管より冷間 | 装入管+Steamejector 有重力排出, Steamejectorで漏洩ガスを吸収 エプロンフィダー 約 800°C 上部下部とも円錐状 還元ガス本管より12個の羽口を介して冷間 | 2ベル還元帯 180m ³ 無い状態で Plough で切り出し Plough+double locks 約 950°C 円錐状なるも底面は円に近い楕円 シャフト底板の両側より熱間 |
| 改質炉 | 燃質料剤 天然ガス 炉頂ガス中の CO ₂ , H ₂ O 約 1000°C 炉頂ガス, 天然ガス, 予熱空気 還元ガスの一部を冷却 | 天然ガス 水蒸気 (Steam/Carbon 比 1.4) 約 1000°C 炉頂ガス, 空気 冷炉頂ガス | 天然ガス 空気, 炉頂ガス中の CO ₂ , H ₂ O 1200~1400°C 炉頂ガス, 空気 Equallizing chamber |
| 原単位 | 天然ガス 水 3.3 G cal 120~105 kWh 1.5m ³ | 3.2 G cal 39 kWh 2.7m ³ Steam 515 kg | 3.3~4.6 G cal 100 kWh 1.5m ³ |

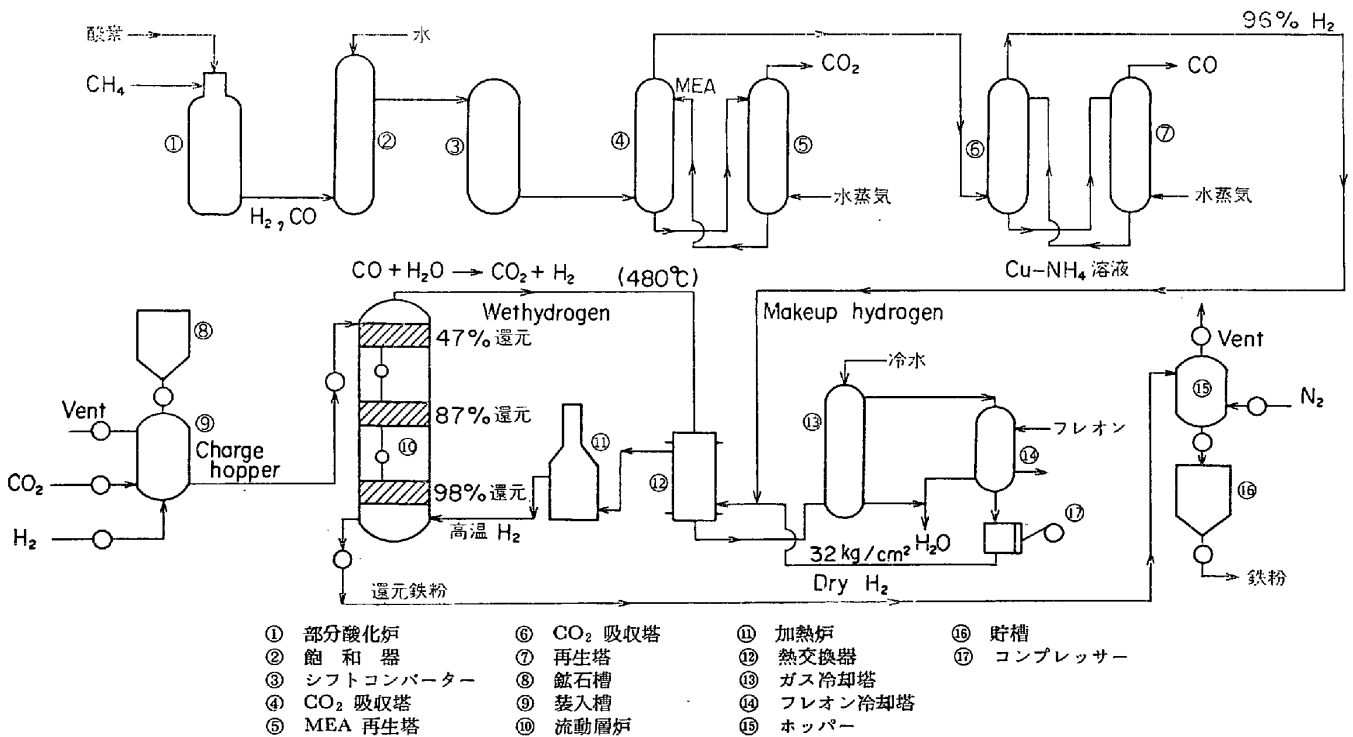


図30 H-Iron 法還元鉄製造系統図

hem Steel Company とが共同開発し、1951年に50t/日プラントが、1961年に120t/日プラントが稼動したが、いずれも経済的理由から休止した。

図30にH-Iron法による還元鉄製造系統図を示した。Texacoの部分酸化法で作られた還元ガスは精製過程を経て96% H₂、4% N₂のガスとなつて還元炉に送られる。

-100 mesh 100%の微粉鉍石は Dense Phase Transfer と称する移動方法で装入排出される。還元炉は3段の流動層からなり、それぞれの層で4.5hrずつ還元され、還元率98%の還元鉄粉が得られる。この鉄粉は、空気による再酸化を防止するため窒素気流中で810~870°Cに加熱したのち冷却される。

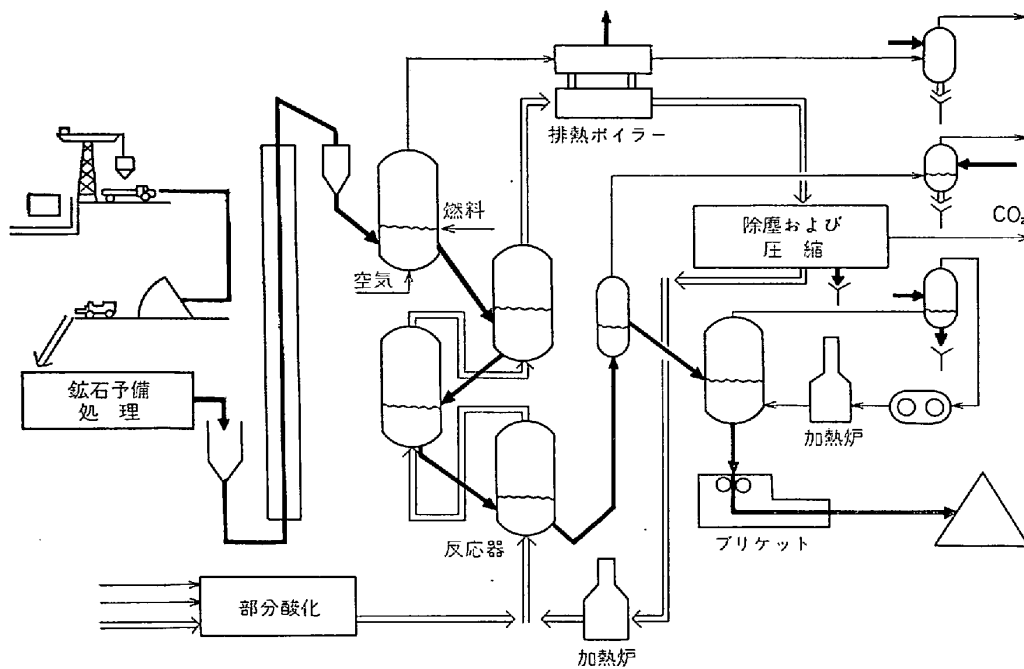


図 31 FIOR 法還元鉄製造系統図

4.3.2 FIOR 法^{62)~64)}

この方法は、ESSO Research and Engineering Co. により開発されたプロセスで、Fluidized Iron Ore Reduction の頭文字を取って FIOR 法と名付けられた。

ESSO 社は、Arther D. Little Inc. と共同で Esso-Little 法 (ERL 法) の研究を行ない⁶²⁾、流動層炉のスケールアップにかなりの自信を得たようである。

1960 年以降は社単独で研究を行ない、Baton Rouge, Louisiana での 5 t/日プラントによる 4 年間の操業試験、カナダ Novascotia, Dartmouth の 1100 万ドルをかけた 300 t/日の工業化プラントによる 4 年間の操業試験を行なった⁶³⁾。

この試験結果にもとづき、1973 年 7 月に FIOR de Venezuela 社が設立され、40 万 t/年のプラントが同国 Puerto Ordaz に建設中で、近く稼動に入る予定である。

本法の詳細は報告されていないが、Dartmouth の 300 t/日プラントの系統図 (図31)⁶⁴⁾にもとづき若干の説明をする。

原料とする鉄鉱石は脈石 3% 以下の高品位鉄を使用する。粒度は -4 mesh 100% で、-325 mesh 20% 以下が好ましい。

還元ガスは水蒸気改質法や部分酸化法によつて作られる。還元排ガスは循環再使用されるが、最下段の流動層に吹込まれる前に、540°C 以上に加熱され改質炉からの新鮮なガスと混合される。

プラントは 4 段の流動層から成っている。粉鉄石は第 1 段の流動層で反応温度まで予熱される。予熱された粉鉄石は還元を受けながら順次下の流動層に移動し、最下

層では 90~95% の金属化率となる。得られた還元鉄粉は Double-Roll Press で熱のままブリケットにされ、冷却される。

150 万 t/年プラントでの原単位として次のような数値が発表されている。

| | |
|--------------|-------------|
| 鉄鉱石 (65% Fe) | : 1.5 t |
| 燃料 | : 4.0 G cal |
| 電力 | : 45 kWh |
| 水 | : 3.8 l |
| 触媒および化学薬品費 | : 0.75 ドル |
| 予備費その他 | : 1.25 ドル |
| 労力 | : 17人/番 |

Dartmouth で作られたブリケットは、わが国でも 2, 3 の工場で使用試験が行なわれ、製鋼原料として使用できることが確かめられている。

4.3.3 HIB 法⁶⁵⁾⁶⁶⁾

U. S. Steel の開発した本法は High Iron Briquette の略称である。

同社が行なった Nu-Iron 法の 5 t/日プラントの試験結果⁶⁵⁾が本法に生かされている。この方法による 100 万 t/年プラントがベネズエラの同社の Orinoco Mining co. に建設され 1971 年に完成した。このプラントは現在ベネズエラに国有化された。

Orinoco Mining Co. の設備および稼動状況⁶⁶⁾

図 32 に HIB 法の還元鉄製造系統図を示した。Nu-Iron 法との相異点は

- i) Nu-Iron 法では排ガスは循環使用していたが、HIB 法では循環せずプロセスヒートとして用いられる。
- ii) Nu-Iron 法では 90~95% であつたが、HIB 法で

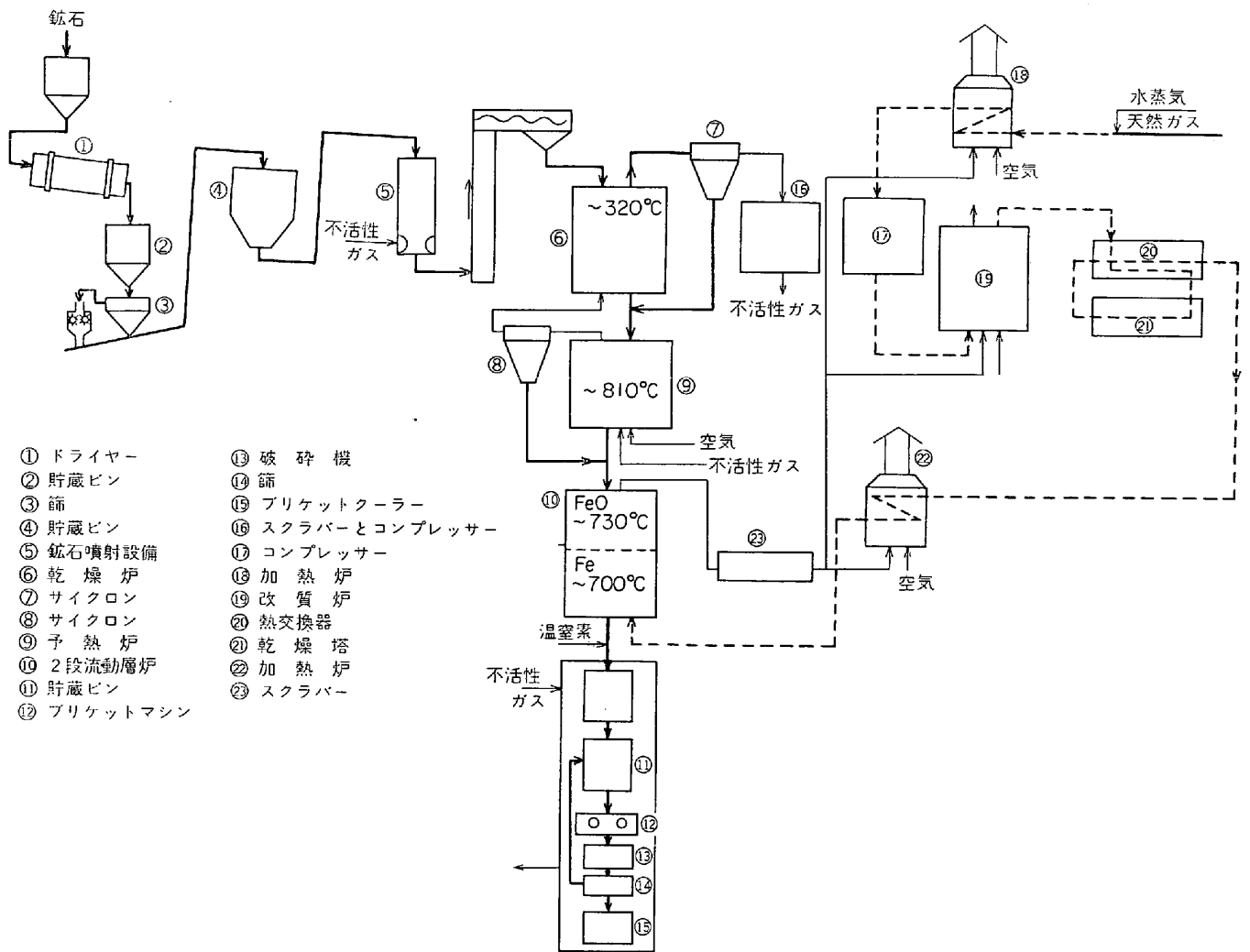


図32 HIB 法還元鉄製造系統図

は 75% の還元率である。

鉱石の予備処理および輸送

乾燥された 鉱石を破碎篩別し、-10 mesh のものが 3500 t ビンは貯蔵される。このビンから不活性ガスで乾燥炉に送られ約 320°C に乾燥後、予熱炉で 870°C に予熱され還元炉に送られる。これらの炉は流動層炉で、予熱炉は天然ガスを空気で燃焼させて加熱し、この排ガスが乾燥炉で使用される。

原料

ベネズエラの Cero Borival 鉱で、T. Fe 58.5%，化合水 8% の化学組成である。

改質炉

Lummus 社の水蒸気改質炉で、水蒸気/天然ガス比 1/3.3 で操業されている。改質炉を出たガスは冷却して H₂O を除き、加熱炉で 800°C に再加熱し、H₂ 72%，CO 17%，CO₂ 8% の組成で還元炉の下部に吹込まれる。

還元炉

還元炉は 2 段の流動層から成り、内径 6.7m、高さ 30 m である。還元反応は 700~730°C、4 atm の条件下で

行なわれ、上段では FeO まで、下段では M. Fe 60% 程度となる。下段の流動層を出た還元ガスは、上段の流動層で使用されたのちプロセスヒートとして用いられる。

製品

約 700°C で排出された還元鉄粉は、不活性雰囲気中でブリケットにされる。製品は U. S. Steel 社の高炉と SIDOR 社の電気製鉄炉に使用されているが、その化学組成は次のとおりである。(単位 %)

| | | | | |
|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-----|
| T. Fe | M. Fe | FeO | Fe ₂ O ₃ | |
| 83.7 | 57.7 | 22.4 | 12.3 | |
| SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | C |
| 2.3 | 0.9 | 1.3 | 0.8 | 0.9 |

稼動状況

1971 年半ばに建設は終了したが、機械、電気、計装面のトラブルが頻発し、多くの改善を必要とし、1972年

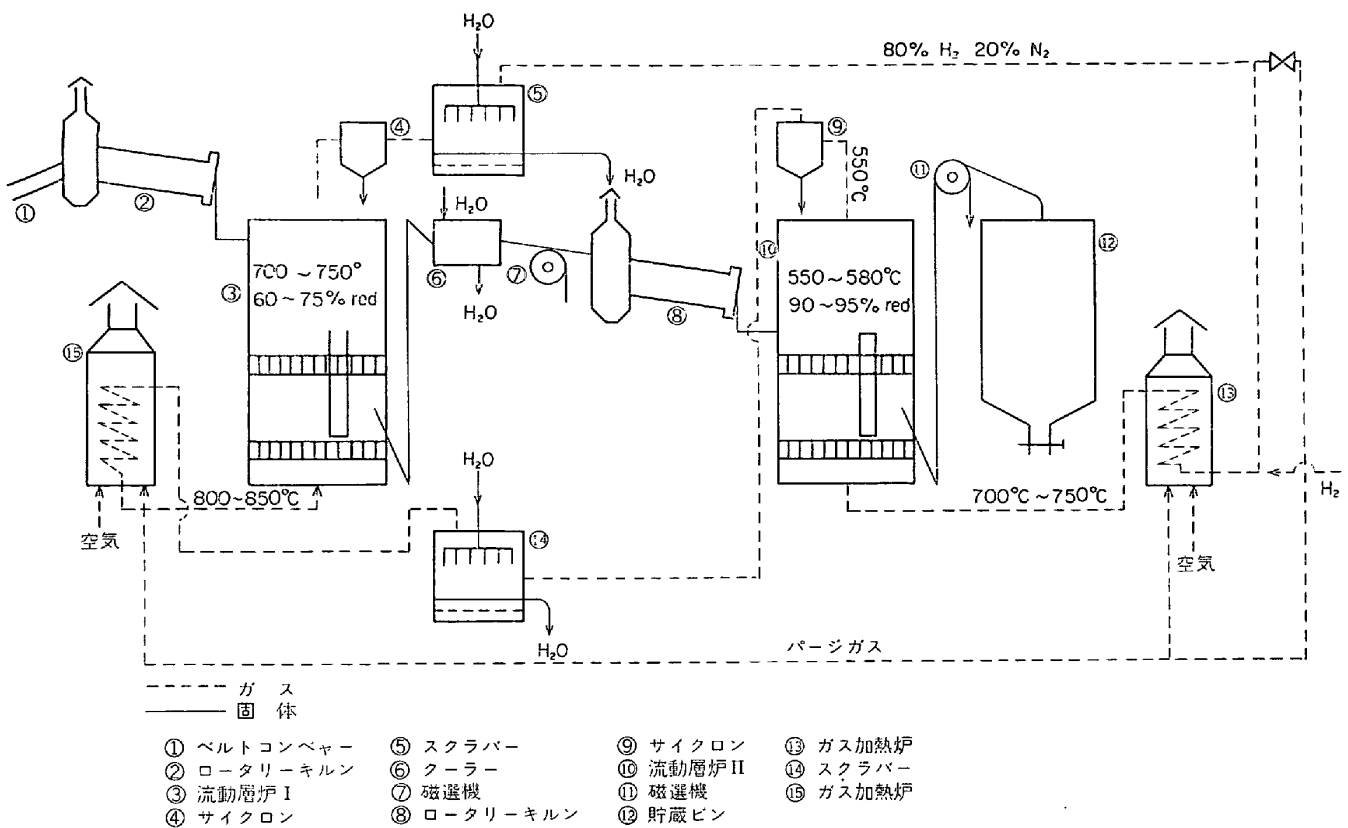


図33 Onia-Novalfer 法還元鉄製造系統図

に本格操業に入った。この年の2～3カ月の試験期間には製品は75%の還元率を満足し、生産量は計画値の90%に達した。現在2基は順調に稼動し、3基目も稼動に入るとのことである。

4.3.4 Onia-Novalfer 法⁶⁷⁾⁶⁸⁾

この方法はフランスの Office National des Industries de L'Azote (ONIA) で開発され、10 t/日のプラントから60 t/日のプラントまで試験が行なわれた。

図33に還元鉄製造系統図を示した。2段の流動層からなる1次還元炉で、700～750°Cで75%程度に還元したのち200～250°C以下に冷却される。次いで2段の流動層からなる2次還元炉で、500～600°Cで90%以上の還元率まで還元される。

原単位としては次のように発表がある。

| 鉬石 | 水素ガス | 天然ガス | 電力 |
|-------|-------------------|-------------------|---------|
| 1.5 t | 702m ³ | 189m ³ | 178 kWh |

60 t/日の試験結果にもとづき720 t/日、1950 t/日の設計が発表されているが、開発段階の方法と見るべきであろう⁶⁹⁾。

4.4 固定層炉法

これまでの方法は還元中に装入物がなんらかの手段で移動しており、移動層炉法といわれるべきものであるが、

還元中に装入物が静止状態にあるものは固定層炉法と呼ばれている。本法で工業化されているものに Hôganäs 法と HyL 法があるが、工業規模でかなりの生産をあげている HyL 法のみを述べる。

4.4.1 HyL 法^{69)～74)}

この方法はメキシコ Hojalata y Lamina S. A. (HYLSA) が開発したものでその頭文字を取り HyL と呼ばれているが、1957年に Monterrey に1号機が稼動して以来順調にその生産量を伸ばし、1974年末の生産量は160万tに達した。

本法の International Licence は米国の Swindell-Dressler 社が持ち、HYLSA が操業指導を行なう。

図34に HyL 法の還元鉄製造系統図を示した。図からわかるように改質炉1基と反応炉4基が一組となっていることに特徴がある。一つの反応炉に原料が装入され、その炉から還元鉄が排出されるまでに12hrを要し、一つの反応炉は次のような4段階にほぼ3hrずつ保持され、順に次の段階に切換えられる。

- ① 排出および装入：生成還元鉄の排出および原料の装入
- ② 冷却：高温還元鉄の冷却および還元ガスの加熱
- ③ 最終還元：部分還元鉬石を新鮮な還元ガスで最終還元

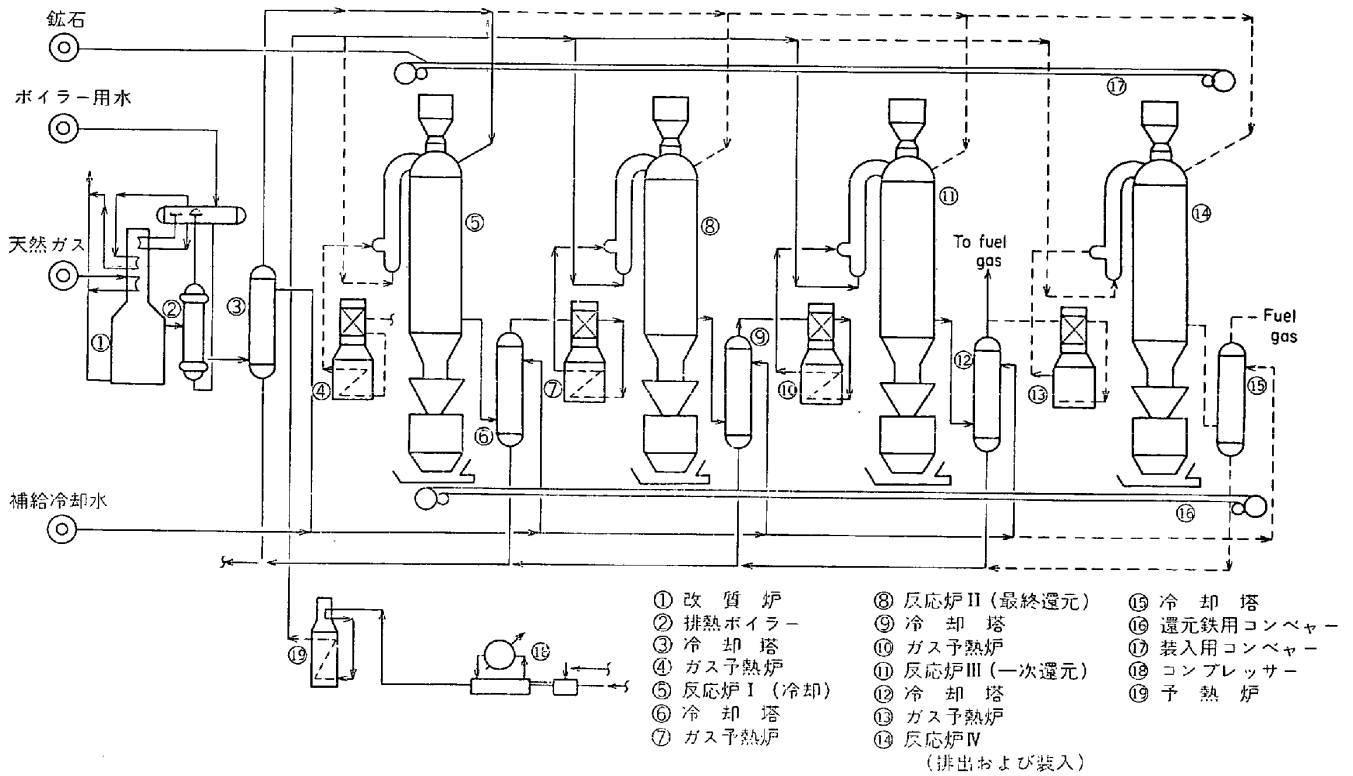


図34 HyL 法還元鉄製造系統図

表15 HyL 法の標準サイクル

| | 必要時間 (min) | 経過時間 (min) |
|-------------------|---------------|---------------|
| 1. 開始 | 0 | 0 |
| 2. 還元容器の蓋を開く | 7 | 7 |
| 3. 排出 | 40 | 47 |
| 4. メンテナンスのための自由時間 | 25 | 72 |
| 5. 装入 | 20 | 92 |
| 6. 還元容器の蓋を閉じる | 5 | 97 |
| 7. 還元容器をパージし、昇圧する | 48 | 145 |
| 8. 一次還元 | 180 | 325 |
| 9. 最終還元 | 180 | 505 |
| 10. 冷却への切換 | 25 | 530 |
| 11. 冷却 | 180 | 710 |
| 12. 減圧およびパージ | 10 | 720(12hr) |

④ 一次還元 : 装入鉄石を最終還元炉の排ガスで部分還元

このサイクルの標準的なものを表 15 に示した。

ガスの流れ

図 35 に、ある時期における反応炉の働きおよびガスの流れを示した。改質炉を出た還元ガスは、冷却器で急冷し過剰の水分を除いたのち冷却の反応炉に入り、高温の還元鉄層が冷却されると同時に、還元ガスが加熱される。この昇温された還元ガスは、最終還元の反応炉に入る。ところで HyL 法の反応炉は図 36 のように還元ガス予熱器-還元ガス加熱器-反応器-排ガス冷却器で一組となっており、冷却の反応器を出た還元ガスは予熱器（一

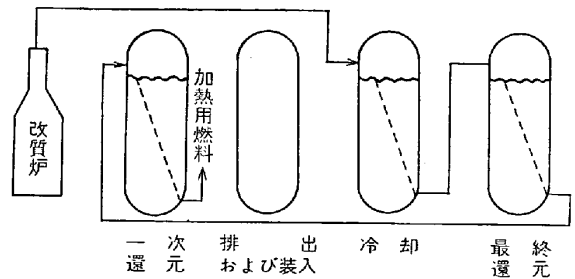


図35 ある時期における反応器の働きおよびガスの流れ (HyL 法)

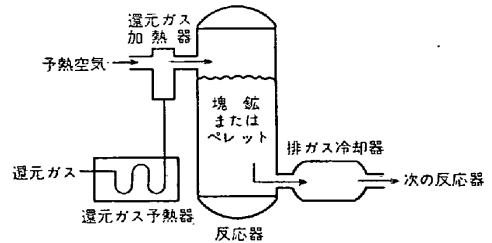


図36 HyL 法の基本設備の組合せ

次還元反応器からの排ガスと空気で予熱される) で約 800°C に予熱されたのち、ガス加熱器で還元ガスの一部を燃焼し 1000°C 前後に昇温後反応器に送られる。反応器の排ガスは排ガス冷却器で水分を除いたのち、一次還元の反応炉に送られ、上と同様の経路を経て排出される。この一次還元の排ガスは、プラントの加熱用ガスとして

表16 HYLSA 社における HyL プラントの稼動状況

| プラント名称 | No. 1 プラント | No. 2 プラント | Puebla プラント | No. 3 プラント |
|----------------------------------|------------|------------|-------------|------------|
| 設置場所 | Monterrey | Monterrey | Puebla | Monterrey |
| 計画年産量 (t Fe) | 66 000 | 165 000 | 200 000 | 330 000 |
| 実年産量 (t Fe) | 83 566 | 220 310 | 271 114 | — |
| 計画年産量 (t 還元鉄) | 78 000 | 198 000 | 268 000 | 395 000 |
| 実年産量 (t 還元鉄) | 100 000 | 268 000 | 325 000 | — |
| 改質炉数 | 2 | 5 | 1 | 1 |
| 反応器数 (装入量) | 5 (17 t) | 4 (110 t) | 4 (150 t) | 4 (190 t) |
| ガス予熱器数 | 5 | 2 | 4 | 4 |
| 空気予熱器数 | 5 | 1 | 1 | 1 |
| 空気圧縮器 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| ガス圧縮器 | 無 | 無 | 有 | 有 |
| 電力消費量 (kWh/t Fe) | — | 10 | 6.6 | 10 |
| 天然ガス消費量 (m ³ /t Fe) | — | 630 | 590 | 550 |
| プロセスガス消費量 (m ³ /t Fe) | — | 350 | 325 | 310 |

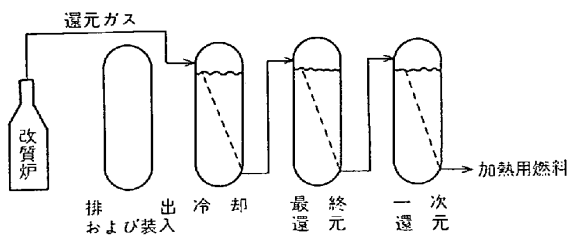


図37 次の時期における反応器の働きおよびガスの流れ (HyL 法)

使用される。

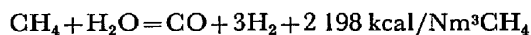
図 37 は次の時期における反応炉の働きとガスの流れを示したもので、反応炉の働きが一つずつ隣に移つていくことがわかる。

装入原料

HYLSA で使用している原料は Alzàda ペレットで、その化学組成は、T.Fe 67%、脈石 3.3%、CaO 1.5% である。本法では還元ガスを循環使用しないので、装入物中の硫黄の制限はあまりきびしくなく、0.15%までは製鋼で問題ないとしている。

改質炉

M. W. Kellogg 社の水蒸気改質炉で、次の反応により還元ガスが作られる。



活性炭で脱硫した天然ガスは、過熱した水蒸気と混合し改質炉に送られる。このときの Steam/Carbon 比は 2.2~2.3 である。改質炉で作られたガスは、温度が 800°C 程度だが多量の水分を含んでいるので、廃熱ボイラーを通して熱を回収し、ついで冷却器で過剰の水分が除かれる。このようにして得られたガスの組成は、H₂ 75%、CO 14%、CO₂ 8%、CH₄ 3% である。冷却器で得られた水は、プラント内の冷却水として使用される。

還元炉 (反応炉)

図 38 に HyL 法の反応炉の詳細を示した。反応炉は耐火物を内張りした円筒状の炉で、装入物の装入口、排出口、還元ガスの入口、出口がある。この図には還元鉄

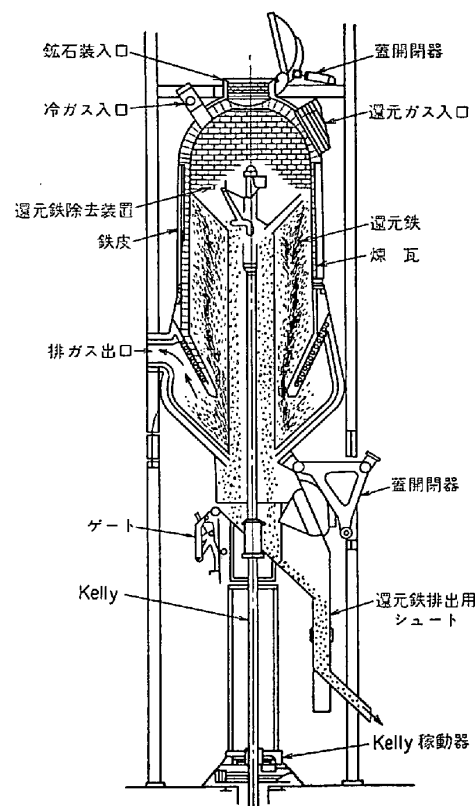


図38 HyL 法の反応器の詳細図

が互にくつついた場合に、内容物の排出を容易にする装置 (Kelly) も示してある。これは反応炉の直下の地下に設置され、水圧で上下し、回転しながら装入物層に穴をあけて上昇する。装入物層の頂部に達したら先端のアームが開きゆつくり回転し、装入物をかき落しながら下になる。

最終還元段階にある反応炉の装入物は、すでに予熱および一次還元されている。これに未使用の高温還元ガス (1050°C) を吹込み、1) 所期の還元率まで還元する。2) 反応炉の底部まで高温にし還元率を平均化する。などの働きが行なわれる。この排ガスは冷却して水分を除去し、還元力を高めて一次還元段階の反応炉に送られる。

表17 還元鉄の高炉使用試験結果

| 高 炉 | | Stelco B | U. S. B. M. 試 験 高 炉 | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------------------|----------|---------------------|------|--------------|-------------------|--------------|-------|------|--------|------|------|
| 年 | | 1965 | 1962 | | | | 1964 | | | | | |
| 還元鉄の種類 | | SL/RN | U. S. B. M. | | SL/RN 低還元 | SL 低還元 /高還元 | SL/RN 高還元 | SL/RN | | Wabana | | |
| 還組 元 鉄成 (%) | T. Fe | 88.7 | 79.0 | | 83.8 | | 91.3 | 89.5 | | 69.6 | | |
| | Fe ⁺⁺ | 14.5 | 23.3 | | 34.2 | | 7.9 | 11.7 | | 30.5 | | |
| | M. Fe | 74.2 | 55.7 | | 49.6 | | 83.4 | 77.8 | | 39.1 | | |
| | 金属化率 | 83.7 | 70.5 | | 59.2 | | 91.3 | 86.9 | | 56.2 | | |
| 燃料 吹 込 み し た 場 合 | 還元鉄配合率 (%) | 30 | 45 | 100 | 85 | 36/64 | 83 | | | | | |
| | 装入物の金属化率 (%) | 29.6 | 35.5 | 70.5 | 51.9 | 80.3 | 80.3 | | | | | |
| | 天然ガス比 (kg/t) | 21 | 433 | 347 | 351 | 302 | 299 | | | | | |
| | 重油比 (kg/t) | | | | | | | | | | | |
| | スラグ比 (kg/t) | 168 | 297 | 335 | 110 | 135 | 128 | | | | | |
| | 出鉄増 (t/日) | | 3.78 | 6.41 | 6.88 | 9.31 | 9.85 | | | | | |
| | 出鉄増 (%) | | 23.4 | 35.5 | 38.0 | 51.4 | 54.4 | | | | | |
| コークス比減 (kg/t) | | 104 | 160 | 169 | 217 | 219 | | | | | | |
| コークス比減 (%) | | 20.3 | 32.8 | 33.7 | 43.3 | 43.7 | | | | | | |
| 燃し ない 吹 込 み 場 合 | 還元鉄配合率 (%) | 30 | | | | | 35 | 30 | 60 | 85 | 60 | 100 |
| | 装入物の金属化率 (%) | 32.4 | | | | | 38.9 | 34.5 | 57.9 | 73.3 | 37.0 | |
| | スラグ比 (kg/t) | 168 | | | | | 113 | 194 | 191 | 168 | 400 | 531 |
| | 出鉄増 (t/日) | 275 | | | | | 10.68 | 5.3 | 10.3 | 13.9 | 4.5 | 2.1 |
| | 出鉄増 (%) | 21.9 | | | | | 33.6 | 28.5 | 55.4 | 74.7 | 42.5 | 17.8 |
| | コークス比減 (kg/t) | 104 | | | | | 160 | 120 | 200 | 242 | 222 | 154 |
| | コークス比減 (%) | 21.0 | | | | | 28.9 | 23.1 | 38.5 | 46.5 | 31.0 | 21.5 |

| 高 炉 | | U.S.B.M.試験高炉 | | 八幡東田 6 高炉 | | U. S. Steel 試 験 高 炉 | | 川鉄千葉 1 高炉 | | |
|---------------------------------------|------------------|--------------|------|-----------|------|------------------------|-------|-----------|------|------|
| 年 | | 1966 | | 1965 | | 1971 | | | | |
| 還元鉄の種類 | | Heat-fast | | 有明還元鉄 | | H. I. B. | | 川鉄還元鉄 | | |
| 還組 元 鉄成 (%) | T. Fe | 82.5 | | 68.9 | 67.1 | 83.7 | | 68.1 | | |
| | Fe ⁺⁺ | 36.5 | | 34.4 | 32.4 | | | | | |
| | M. Fe | 46.0 | | 41.1 | 38.6 | 57.7 | | | | |
| | 金属化率 | 55.8 | | 59.7 | 56.8 | 67.7 | | 94 | | |
| 燃料 吹 込 み し た 場 合 | 還元鉄配合率 (%) | | | 30 | 40 | 50 | 100 | 5.1 | 9.3 | 13.6 |
| | 装入物の金属化率 (%) | | | 17.8 | 25.9 | | | | | |
| | 天然ガス比 (kg/t) | | | | | | | | | |
| | 重油比 (kg/t) | | | 35 | 36 | | | 50.5 | 46.2 | 47.5 |
| | スラグ比 (kg/t) | | | 365 | 355 | | | | | |
| | 出鉄増 (t/日) | | | 88 | 90 | 7.2 | 16.32 | 77 | 156 | 137 |
| | 出鉄増 (%) | | | 9.2 | 9.4 | 23.8 | 54.0 | 4.0 | 8.1 | 7.1 |
| コークス比減 (kg/t) | | | 62 | 90 | 87 | 180 | 30 | 54 | 54 | |
| コークス比減 (%) | | | 12.7 | 18.4 | 19.2 | 44.6 | 6.3 | 11.3 | 11.3 | |
| 燃し ない 吹 込 み 場 合 | 還元鉄配合率 (%) | 50 | 75 | 100 | 10 | 20 | | | | |
| | 装入物の金属化率 (%) | 32.4 | 46.0 | 85.2 | | | | | | |
| | スラグ比 (kg/t) | | | | 338 | 335 | | | | |
| | 出鉄増 (t/日) | | | | 24 | 61 | | | | |
| | 出鉄増 (%) | | | | -2.9 | 7.1 | | | | |
| | コークス比減 (kg/t) | | | | 7 | 42 | | | | |
| コークス比減 (%) | | | | 1.4 | 8.1 | | | | | |

この反応炉の装入物は、すでに前段階で予熱されており、最終還元段階反応炉の排ガスが約 800°C に予熱、1050°C に加熱された後、この反応炉に送り込まれ、装入物の温度をさらに高温にするとともに一次還元が行

われる。

冷却段階にある反応炉では、改質炉からの冷還元ガスの昇温と高温の還元鉄の冷却が行なわれるとともに還元

の仕上げ（還元率の平均化）と滲炭が行なわれている。

各プラントの稼動状況

表 16 に HYLSA のプラントの稼動状況を示した。この表で明らかのように新しいプラントを作るといろいろな工夫が加えられており、最も新しい Monterrey No. 3 プラントは 1000 t/日の規模に達した。代表的なプラントである Puebla では、次のような原単位で操業されている。

- 天然ガス : 457 Nm³
- 電力 : 6 kWh
- 水 : 2.5 m³
- 操業用資材および予備品 : 1.06 ドル
- 操業要員 : 0.35 man・hr
- メンテナンス要員 : 0.45 man・hr

HyL 法においては 85~90% の金属化率の製品を標準としているが、これより高い金属化率にすると天然ガスの消費量の増加と生産量の低下が大きく、還元鉄の製造コストも上昇する。

製品

製品の代表的化学組成(%)は次のとおりで、炭素量が高く、金属化率の低いことが特徴といえる。(単位 %)

| 金属化率 | T. Fe | 脈石 | CaO | C |
|------|-------|-----|-----|-----|
| 85.1 | 87.2 | 4.3 | 1.9 | 2.2 |
| 90.0 | 88.1 | 4.4 | 2.0 | 2.2 |

5. 還元鉄使用の現状

還元鉄が新しい鉄源として登場してからの日も浅く、工業的に使用された例も少ないが、今後の参考とするためこれまでの使用例をまとめた。

5.1 高炉での使用^{75)~84)}

現在定常的に還元鉄を使用している高炉は、HIBブリケットを装入している U. S. Steel 社の高炉とダスト還元ペレットを装入している日本各社の高炉であるが、前者はその操業成績が公表されておらず、後者は配合量が少なく還元鉄使用のメリットを評価するまでにはなっていない。

過去に試験高炉、商業高炉で試験が行なわれているので、その成績を表 17 にまとめた。これらの試験結果を単純に比較すると、次のようになる。

- i) 装入物の金属化率が 10% 増加すると出鉄量は 7.4% 増加する。
- ii) 装入物の金属化率が 10% 増加するとコークス比は 4.7% 低下する。

しかし装入物の金属化率が同一でも、スラグ量が増加するにつれて、あるいは燃料吹込量が増加するにつれてコークス比の低下率が低下する。

このように還元鉄の使用により大幅な出鉄増とコークス比減が期待されるが、他の装入物に比し割高であるた

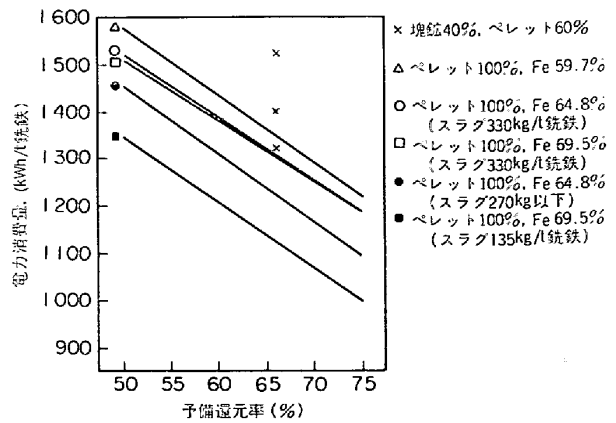


図39 電気製鉄炉での予備還元率と電力消費量の関係

め、実用化されるに至らなかった。

しかし、工業廃棄物の再使用の面からの日本各社の動き、エネルギーの多様化のための U. S. Steel の動きに見られるように再評価されつつある。

5.2 電気製鉄炉での使用

電気製鉄炉で、装入物を予熱、予備還元することにより電力原単位を低下しようとする試みは古くから行なわれている。図 39 はその一例を示したもので、装入物の鉄含有量が 55% の場合、装入物を 55% 予備還元すると、電力原単位は 2400 kWh/t から 1200 kWh/t と著しく低下することがわかる。そのため FLKEM 法、Strategic-udy 法なども発表されたが、電気製鉄炉の衰退とともに減少し、現在実施されているのは、表 6 に示すように Higveld Steel and Vanadium Corp. と Rudnici y Zelezara に過ぎない。

Higveld 社においては、鉄鉱石 100% の場合の電力原単位が 2100 kWh/t であつたものが、1520 kWh/t に低下し、豊富な石灰資源を背景に好成績をあげており、第 6 キルン計画も進められている。

5.3 電気炉での使用^{85)~109)}

スクラップの代用、冷鉄の代用として、還元鉄は古くから注目されており、表 18^{85)~104)} に示すように非常に数多くの使用例と使用試験があり、還元鉄を常時使用している会社も 10 社を超えるに至つた。現在のところ、還元鉄の消費先として本命視されているのは電気炉であるので、この項に若干の紙数をさくことにする。

表 18 では、使用した還元鉄の種類、電気炉の容量、還元鉄の装入法、溶解法が異なつているので、一つの見解を引き出すのは困難である。この表で溶解法を分類してあるので、まずその各方法の利害得失を説明する。

1) バッチ装入して溶解

この方法は古くから行なわれている方法で、スクラップと同様にバッチ装入で溶解するもので、次のような特徴がある。

- a) スクラップの溶解に比し、還元鉄の溶解時間が長いので生産性が低下する。

表18 還元鉄の電炉使用例

| 溶解法 | No. | 会社名(国) | 年 | 電気炉 | | 還元鉄 | | 操業の状態 | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------|---------------|----------------|-----------|-------|-----|
| | | | | 出鋼量(t) | 電力レベル | プロセス名 | 形状 | 試験 | 実操業 |
| バッチ装入 | 1 | Sweden | 1956 | 33 | RP | Wiberg | ペレット | ○ | |
| | 2 | Republic Steel(Chicago, U.S.A.) | 1957/58 | 85 | RP | RN | ブリケット | ○ | |
| | 3 | Fiat(Turin, Italy) | 1959/60 | 136 60 | RP | RN | 〃 | ○ | |
| | 4 | Europe | 1960/61 | 12 | RP | RN | 〃 | ○ | |
| | 5 | Columbia Tool Steel(Chicago) | 1962 | 6 | RP | RN | 〃 | ○ | |
| | 6 | HYLSA(Monterrey, Mexico) | 1960, 1967 | 75 | RP | HYL | 塊 | ○ | ○ |
| | 7 | Stelco(Edmonton, Canada) | 1963 | 15 | HP | SL | ペレット | ○ | |
| | 8 | Uddeholm A.B. (Uddeholm, Sweden) | 1966 | 50 | RP | Wiberg | ブリケット | ○ | ○ |
| | 9 | BSC(Hallside U. K.) | 1968 | 120 | RP | FIOR | ブリケット | ○ | ○ |
| | 10 | HYLSA(Monterrey, Mexico) | 1970 | 90 | RP | HYL | ペレット | | ○ |
| | 11 | HYLSA(Puebla, Mexico) | 現在 | 73 | HP | HYL | ペレット | | ○ |
| Iceberg | 12 | IRSID(Metz, France) | 1967 | 6 | HP | SL/RN | ペレット | ○ | |
| | 13 | Rheinstahl(Hattigen, Germ) | 1968 | 10 | RP | SL/RN | 粉 ペレット | ○ | |
| 溶解精錬 分離法 | 14 | 大同製鋼(日本) | 1971 | 75 | UHP | SL/RR | 塊 | ○ | |
| | 15 | Republic Steel(Canten U.S.A.) | 1971 | 250 | HP | SL/RN | 塊 | ○ | |
| 連 続 装 入 | 16 | Stelco(Edmonton, Canada) | 1964~1966 | 15, 25, 75 | HP, RP, HP | SL/RN | ペレット | ○ | |
| | 17 | Bethlehem Steel(Los Angeles, U.S.A.) | 1966 | 75 | RP | SL/RN | ペレット | ○ | |
| | 18 | Stelco(Edmonton, Canada) | 1968 | 25 | RP | SL/RN | 粉 | ○ | |
| | 19 | Lukens Steel(Coatesville, U.S.A.) | 1968 | 150 | HP | SL/RN | ペレット | ○ | |
| | 20 | 〃 | 1969 | 150 | HP | FIOR | ブリケット | ○ | |
| | 21 | BSC(Brierly Hill, U.K.) | 1969 | 5 | RP | SL/RN | ペレット | ○ | |
| | 22 | BSC(Craigneuk, U. K.) | 1969 | 22 | RP | FIOR | ブリケット | ○ | |
| | 23 | BSC(Hallsicle, U. K.) | 1970 | 120 | RP | SL/RN krupp | ペレット 塊 | ○ | |
| | 24 | Lukens Steel(Coatesville, U.S.A.) | 1971 | 150 | HP | HYL | ペレット | ○ | |
| | 25 | Buderus A. G.(Wetzlar, Ger.) | 1971 | 10 | RP | SL/RN | ペレット | ○ | |
| | 26 | Germany | 1971 | 120 | UHP | Purofer | ペレット | ○ | |
| | 27 | NKF STAAL(Alblasserdam, Neth) | 1971 | 35 | UHP | 〃 | 〃 | ○ | |
| 28 | TAMSA(Vera Cruz, Mex.) | 現在 | 50 | RP | HYL | ペレット | | ○ | |
| 29 | HYLSA(Monterrey, Mex.) | 〃 | 90 | RP | 〃 | ペレット | | ○ | |
| 30 | Georgetown Steel(Georgetown, U.S.A.) | 〃 | 70 | UHP | Midrex | 〃 | | ○ | |
| 31 | HSW(Hamburg, Ger.) | 〃 | 85 | UHP | 〃 | 〃 | | ○ | |
| 32 | Oregon Steel(Portland, U.S.A.) | 〃 | 75 | UHP | 〃 | 〃 | | ○ | |
| 33 | Lukens Steel(Coatesville, U.S.A.) | 〃 | 150 | HP | 〃 | 〃 | | ○ | |
| 34 | IPSCO(Regina, Canada) | 〃 | 55 | RP | 〃 | 〃 | | ○ | |
| 35 | Sidbec-Dosco(Contrecoeur, Canada) | 〃 | 120 | UHP | 〃 | 〃 | | ○ | |
| 36 | New Zealand Steel(Glenbrook, N.Z.) | 〃 | 40 | 〃 | SL/RN | 粉 | | ○ | |
| 37 | Rohrenwerks Bous(Bous, Ger.) | 〃 | 54 | 〃 | 〃 | ペレット | ○ | | |

b) 連続装入に比し、装入時の熱損失が大きい。

c) バケットで還元鉄を装入する場合、装入位置を決めるのに技術を要する。

d) 連続装入のような追加設備を必要としない。

e) 連続装入に比し装置の稼働率が高い。

f) 連続装入に比し、精錬の調節が容易。

2) 連続装入し、未溶解の還元鉄を残しつつ溶解⁹⁵⁾

この方法は、IRSIDで開発された方法で IRSID法又はIceberg法と呼ばれ、海に氷山が浮んでいるように還元鉄の塊を残しながら溶解する方法である。この方法を大型炉に適用する場合には、Icebergが炉全体に拡が

って、完全溶解に時間がかかるとか、フリッカー現象（電炉における電力変動）が激しくなることが予想される。

3) 連続装入しながら溶解

a) 溶解期と精錬期を別にする⁹⁷⁾。

この方法は特別な場合に限られ、色々な組成の還元鉄を連続装入する場合に用いられる。

b) 溶解終了と同時に精錬も終る (Contimelt法)⁹⁸⁾

この方法は最も経済的な方法と考えられ、現在工業的に行なわれている溶解技術はほとんどこの方法である。還元鉄のように予め組成がわかっている場合にはこの方法が容易に採用できる。

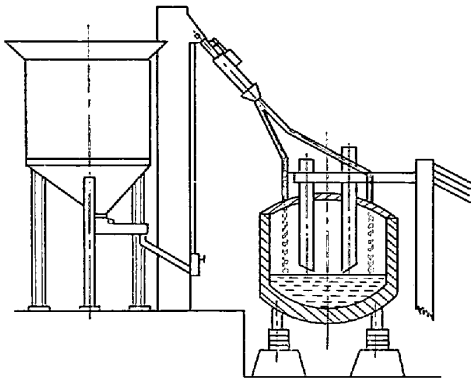


図40 Stelco-Lurgi 連続装入法

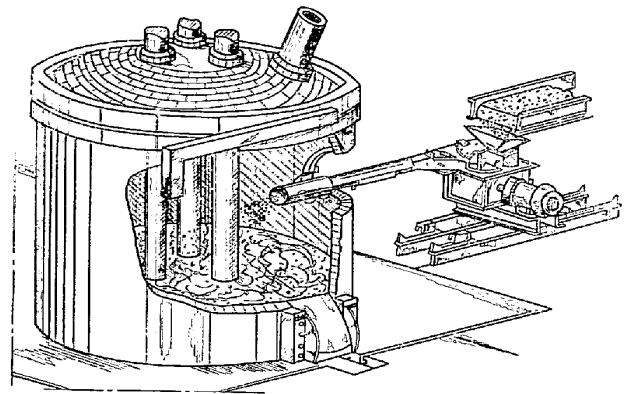


図43 Tamsa-Techint 連続装入法

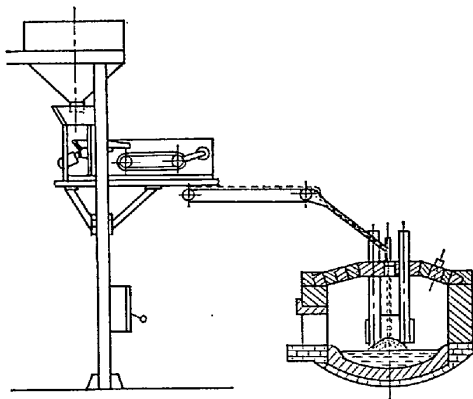


図41 IRSID 連続装入法

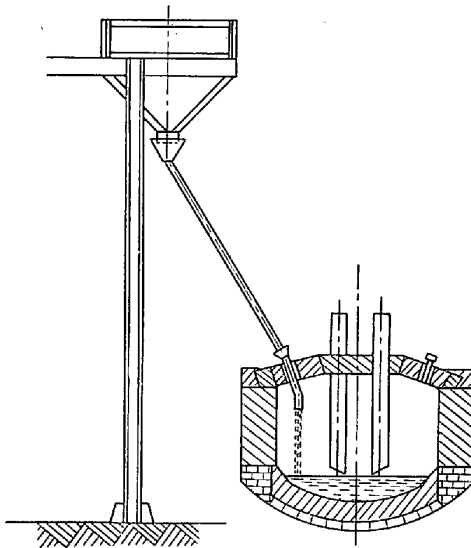


図42 HyL 連続装入法

還元鉄を溶解する場合は、上述のようにその装入方法としてバッチ式と連続式とがあるが、現在主流となっている連続式の装入法では、次の4種類が実用化されている。

i) 天井からの装入

a) Stelco-Lurgi 法 (図 40)

b) IRSID 法 (図 41)

c) HyL 法 (図 42)

ii) 炉壁からの装入

d) Tamsa-Techint 法 (図 43)

Stelco-Lurgi 法では、炉の天井に3個の穴を開けるので天井の強度に問題を生ずること、3本の装入パイプの接合部でトラブルが起るなどの問題点を含んでいる。

IRSID 法では、天井の強度に問題はないが、還元鉄が1カ所に装入されるため鋼浴の温度分布が不均一になりやすい。

HyL 法では、還元鉄が2本の電極と炉壁との間に落されるので鋼浴の温度が不均一になる恐れがある。

Tamsa-Technint 法は、天井の強度の問題を避けるために開発されたものである。この方法では還元鉄が鋼浴に非常によく侵入するという利点があるが、輸送中に発生した粉も一緒に鋼浴に送り込まれる欠点がある。

これらの方法で、天井から1本のパイプで装入する方法(b, c)は小型炉またはブリケットの装入に適し、3本のパイプで装入する方法(a)は大型炉に適する。炉壁から装入する方法(d)は比重の小さい還元鉄の装入および建屋の天井があまり高くない場合に使用すべきであろう。

表 18 から一つの見解を引き出すことは困難なので、最近発表された Lukens Steel 社の論文¹⁰⁶⁾を参考として、電気炉への性状の影響をまとめた。同社が使用した還元鉄の物理性状、化学組成を表 19 に示した。

i) 粒度：粒度が小さすぎると、スラグ層に落ちるまでに酸化したり、飛散してしまう。粒度が大きすぎると連続装入装置が高価になつたり、複雑になつたりする。したがって1mm以下の粉を除いた、100mmまでの大きさのペレット又はブリケットが好ましい。

ii) 比重：見掛比重としては、溶滓(2.7g/cm³)と溶鋼(6.9g/cm³)の間にあることが望ましい。比重が小さいとスラグに浮いて“Iceberg”を作るようになる。逆に比重が大きいと直ぐに鋼浴に沈み、溶滓-溶鋼界面での熱伝達とか化学反応に寄与しなくなる。従つて3.0

表19 Lukens Steel 社が使用した還元鉄

| 還元鉄の種類 | 還元炉 | 形状 | 粒度 (mm) | 還元鉄 1個の重量 (g) | 嵩比重 (t/m ³) | 還元鉄 1個の比重 (g/cc) | 見掛比重 (g/cc) |
|------------------------|----------|-------|------------|---------------------|----------------------------|------------------------|----------------|
| Pickands-Mather | ロータリーキルン | ペレット | — | — | — | — | — |
| Falconbridge-Ni Pellet | ロータリーキルン | ペレット | 5.22 | — | 3.06 | 4.6 | — |
| SL-RN Hilton Pellet | ロータリーキルン | ペレット | 15 | 2.7 | 1.84 | 5.3 | 3.0 |
| FIOR | 流動層炉 | ブリケット | 76×38×25 | 250 | 3.05 | 5.9 | 5.35 |
| HIMET | ロータリーキルン | 塊 | 19 | 3.2 | 3.51 | 5.0 | 1.6 |
| HYL | 固定層炉 | ペレット | 3.25 | 4.4 | 1.66 | 4.4 | 2.9 |
| Midrex | シャフト炉 | ブリケット | 57×29×19 | 120 | — | — | — |
| Midrex | シャフト炉 | ペレット | 12 | 3.3 | 2.16 | 5.7 | 4.0 |
| スクラップ | — | 塊 | 75 | — | — | 7.7 | 7.7 |

| 還元鉄の種類 | 化学組成 (%) | | | | | | | | | |
|------------------------|----------|-------|------|---------------|----------------|-----------------|------------------|--------------------------------|------|------|
| | T. Fe | M. Fe | 金属化率 | C | P | S | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
| Pickands-Mather | — | — | — | 0.07 ~0.10 | 0.018 ~0.02 | 0.014 ~0.015 | — | — | — | — |
| Falconbridge-Ni Pellet | 90 | 88.6 | 98.4 | 0.62 | 0.005 | 0.005 | 2.68 | 1.07 | 0.40 | 0.54 |
| SL-RN Hilton Pellet | 88.6 | 87.6 | 98.9 | 0.29 | — | 0.016 | 4.68 | 0.80 | 0.50 | 3.12 |
| FIOR | 92.1 | 84.8 | 92.1 | 0.57 | 0.057 | 0.024 | 2.04 | 0.63 | 0.08 | 1.01 |
| HIMET | 92.9 | 90.0 | 96.9 | 0.37 | 0.039 | 0.020 | 2.81 | 1.23 | — | — |
| HYL | 87.8 | 82.6 | 94.1 | 2.10 | 0.270 | 0.007 | 3.90 | 1.06 | 1.12 | 0.80 |
| Midrex | 92.5 | 85.0 | 92.5 | 2.50 | 0.010 | 0.011 | 2.50 | 0.80 | 0.51 | 0.56 |
| Midrex | 92.9 | 88.8 | 95.6 | 1.96 | 0.022 | 0.004 | 1.08 | 0.63 | 1.07 | 0.21 |
| スクラップ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

~6.0 g/cm³ の比重の還元鉄が望ましい。

iii) 重量：個々の還元鉄の重量は、比重と粒度で決まるが、溶滓層に接触したときのモーメント(重量×速度)によつて溶滓層の通過時間が決まる。たとえば 500 g のブリケットを 3 m の高さから落下させると溶滓層を通過して溶鋼層に侵入するが、3 g のペレットの場合は侵入が妨げられ、溶滓層に長時間保持されるとスラグボイルが起るようになる。このような場合、スラグの流動性を調整しないと Iceberg ができてしまう。ブリケットの場合はこの必要がない。

vi) 強度：還元鉄を処理する時に、粉の発生がないような強度を必要とする。

v) 脈石：脈石の影響は次の 5 点に絞られる。

① 脈石成分を加熱するため余分な電力を必要とする。

② 脱硫が必要な場合、石灰を添加しなければならない。

③ 塩基性電炉では、ライニングのスラグによる侵蝕を防止するため石灰添加を必要とする。

④ 脈石および石灰を加熱溶解するための時間が必要でその分だけ生産性が低下する。

⑤ 還元鉄と一緒に運ばれる脈石分だけ輸送費が高い。

したがって脈石はできるだけ低いことが望ましい。

vi) S：目標の出鋼成分より S の低い還元鉄を使用すれば、脱硫のための時間と費用が節約されるので、でき

るだけ低いのが望ましい。

vii) P：Lukens steel で使用した還元鉄では、30% 以上使用すると低 P 鋼を作ることができなかつた。10~30% 使用では、0.07% P までの還元鉄は問題なく使用できた。

viii) O, C：還元鉄中の O と C の含有量には次の点を考慮する必要がある。

① 還元鉄の連続装入中は鋼浴の C 量が安定しており、予測することも出来るのでわずかな調整でよい。

② 連続装入中に、アークから炉壁を保護するためには、活発な carbon oxygen boil が必要である。

還元鉄装入量が増加するほど上述の 2 点が重要となる。Lukens の経験では、還元鉄に最低 0.6% の C が必要でこれ以下だと酸素吹精が必要になる。

また carbon-oxygen boil を起こさせるための還元鉄中の O% は、電炉容量 (t) と連続装入中の入力 (MW) に関係し、 $O = 0.475 t / MW$ が成立しなければならないとしている。

これまで述べた諸項目が製鋼費に影響をおよぼすことは当然であるが、特に、a) 脈石成分 b) S c) P d) 金属化率 e) 残留酸素を考慮しなければならないと指摘している。

次に表 18 に示した使用例を参考としながら、還元鉄配合量と製鋼諸原単位との関係に触れることにする。

i) 生産性：還元鉄配合量の増加とともに向上しているが試験によりその程度はまちまちであつた。Hamburger Stahlwerke の 1972 年 1 月から 1974 年 6 月ま

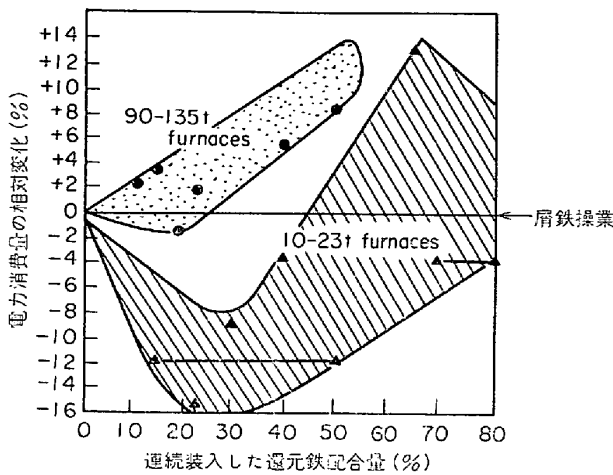


図44 連続装入した還元鉄配合量と屑鉄操業を基準とした電力消費の変化との関係

での操業実績¹⁰⁷⁾では、

① 還元鉄 70% 配合では、屑鉄操業に比し 21% の生産性の向上があつた。

② 還元鉄 30% 配合までは、生産性の向上は認められなかつた。

③ 還元鉄 30~70% 配合では、生産性は著しく向上し、還元鉄配合 10% 増につき 1 t/hr の増加であつた。

この生産性向上の原因は、a) 還元鉄配合が多くなると、屑鉄装入は 1 回だけでよい。b) 還元鉄を連続装入する時、その装入速度と電力の入力を調整できるので、鋼浴で溶解と精錬が連続して行なわれ、装入終了時には出鋼できるような成分となつている。c) 通常の還元鉄は P, S が低いので精錬期を短くできる。としている。

ii) 電力消費：図 44 に、表 18 の試験の還元鉄を連続装入した時の還元鉄配合量と電力消費量の関係を示した。10~23 t の小型炉では還元鉄配合 30% に電力消費の極小値があり、それ以上では配合量の増加とともに増加している。90~135 t の大型炉では配合量の増加とともに増加している。今日のような電気炉の大型化を考えれば、後者のように還元鉄の配合増とともに電力消費が増加すると考えるべきであろう。Hamburger Stahlwerke の操業実績では、金属化率 93.1~96.3% の還元鉄の配合を 10% 増加させるとともに電力消費量は約 60 kWh ずつ直線的に増加している。還元鉄配合量が同一の場合、金属化率 93.5~96% では電力消費量はほとんど相異がなかつたが、金属化率 93.5% 以下になると金属化率 1% の低下にともない 18 kWh/t 溶鋼ずつ増加している。

iii) 電極消費量：電気炉における電極の消費はいろいろな現象によつて生ずる。電極先端の酸化消耗は、電極に与える電力に関係するものであり、還元鉄を連続装入するときは入力も高水準に維持されているので、この現象による消費は多くなると考えられる。電極の周囲の消

耗は、炉内雰囲気、溶解時間及び電極が炉外の雰囲気曝される時間に関係する。還元鉄を溶解する場合、普通屑鉄は 1 回しか装入しないので、電極が炉外の雰囲気曝される時間は短くなる。また炉内雰囲気は CO が高くなるので、黒鉛の solid solution 反応が押えられる。溶解時間も短縮する。これらの理由から電極周囲の消耗は少なくなると考えられる。重量屑の装入による電極破損の機会も減少する。したがつて、電極消費は、屑鉄操業と同等か多少少なくなるといえる。Hamburger Stahlwerke の実績でも 8 kg/t 溶鋼から 5 kg/t 溶鋼に低下している。

vi) 耐火物の消費：屑鉄溶解に比し 20~60% 高い。これは還元鉄装入時に full power をかけており、炉壁も屑鉄で保護されておらず、アークの輻射熱を直接受けるからである。スラグ量が多くこれが炉壁を侵蝕する。還元鉄の輸送及び装入時に発生した粉が天井煉瓦と反応して低融点化合物を作り、煉瓦寿命を短くする。などの要因によるものである。

5.4 その他の溶解炉での使用

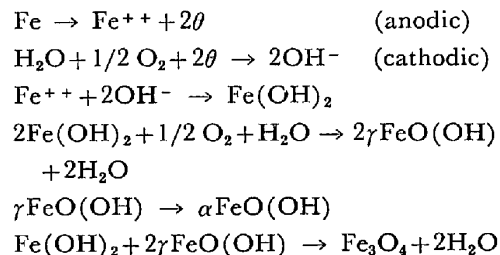
平炉への使用は August-Thyssen の試験結果がある¹⁰⁴⁾。屑鉄に比し嵩比重が高いので装入時間の減少する利点はあるが、熱伝導性が低いため溶解時間が長くなる傾向があつた。

転炉への使用では、多量に使用すると還元鉄が互にくつついてクラスターとなる傾向があり、吹錬時間が長くなり鉄歩留が低下する傾向が見られた¹¹¹⁾。

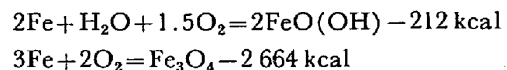
5.5 還元鉄の輸送及び貯蔵^{112)~115)}

外国で生産された還元鉄を購入する場合に問題となることは、輸送および貯蔵時の再酸化現象である。

いわゆる再酸化現象は、酸素と水が原因となり、次のような一連の反応によつて、起るもので発熱反応である¹¹²⁾¹¹⁴⁾。



これらの式を要約すると次の 2 式で再酸化するといえる。



酸素が 1 g 吸収されると約 4 kcal の発熱があり、また、0.1% の酸素が吸収されると 35°C 温度が上昇する。

Thyssen Niderrhein A. G. と Lurgi Chemi und Huttentechnik が共同で、還元鉄の貯蔵について次のような試験を行なつた¹¹²⁾。

① 雨水又は海水で還元鉄を濡らしたのち、16 t パン

表20 1974年12月における直接還元プラントとプロジェクト (t/年)

| 地 | 域 | 操業中 | 注文中 | 契約合意 | 詳細計画中 | 検討中 | 計 |
|---|----|-----------|------------|-----------|-----------|------------|------------|
| 北 | 米 | 1 330 000 | 1 025 000 | 800 000 | 920 000 | 1 900 000 | 5 975 000 |
| 南 | 米 | 1 940 000 | 3 210 000 | — | 1 320 000 | 2 600 000 | 9 070 000 |
| 西 | 欧 | 350 000 | — | — | 1 500 000 | 2 500 000 | 4 350 000 |
| 東 | 欧 | — | 2 500 000 | — | — | 2 500 000 | 5 000 000 |
| ア | フリ | 810 000 | 310 000 | 2 600 000 | — | 2 300 000 | 6 020 000 |
| 中 | 近 | — | 4 030 000 | 1 750 000 | 3 000 000 | 400 000 | 9 180 000 |
| ア | ジ | 650 000 | 2 700 000 | 1 000 000 | 50 000 | 900 000 | 5 300 000 |
| 大 | 洋 | 120 000 | — | — | — | 2 020 000 | 2 140 000 |
| 計 | | 5 200 000 | 13 775 000 | 6 150 000 | 6 790 000 | 15 120 000 | 47 035 000 |

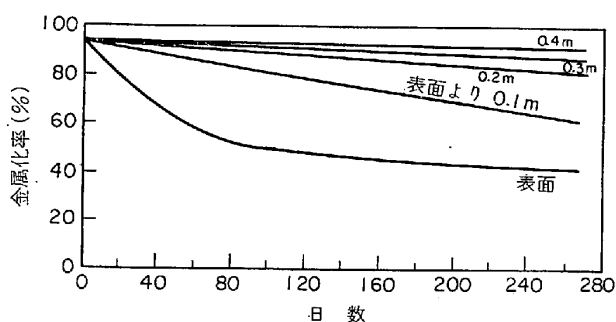


図45 大気中での山積みした還元鉄の再酸化状態

カーに密閉して貯蔵した時の挙動の調査。

② 還元鉄を不注意で点火したのち、密閉又は開放の16tバンカーに貯蔵した時の挙動の調査。

③ 還元鉄を山積にし、大気中に放置した時の山の中での再酸化の挙動の調査。

①の試験では、雨水で濡らした場合、わずかに水蒸気が発生し、バンカー中の還元鉄の温度は50~60°Cとなり、還元鉄屑の上では0.2% H₂が検出された。この試験は200hrで終了したが、還元鉄の金属化率は95.6%から90.2%に低下した。海水で濡らした場合は、還元鉄屑の温度は30hr後に70~80°Cまで上つたが、雰囲気中の酸素が0.5%まで下るので再酸化が終了し温度は60°Cまで下つた。しかし雰囲気中の酸素を拡散させると90°Cまで再び昇温した。

②の試験では、バンカーの底部で還元鉄を溶接トーチで加熱して密閉貯蔵すると、2日後でも温度上昇はあまりなかったが、雰囲気中の酸素濃度の低下から再酸化は起こっているといえる。開放のバンカーではガスの自然循環により、150hrで底部は600°Cまで上昇した。バンカーに貯蔵した還元鉄屑の表面を加熱すると、表面から80cmの所が1日後には200~250°Cとなり、雰囲気中の酸素不足のため一度150~200°Cに低下するが、6日後には550°Cに達し、この温度が約20日間続いたのち温度が低下した。この試験から、外部要因によつて還元鉄屑が加熱されると層内で再酸化が起るが、層内のガス流れが大いに影響することがわかる。しかし空気の侵入を防げば再酸化の進行を止めることができることが

表21 各種製鋼法のエネルギー比較 (G cal)

| プロセス名 | エネルギー消費量 | | | | 再使用 ガス | バラン ス |
|------------|----------|------|------|-------|-----------|----------|
| | 石炭 | ガス | 重油 | 電力 | | |
| 高炉-転炉法 | 3.68 | — | 0.69 | 0.283 | 1.53 | 3.123 |
| Midrex-電炉法 | — | 2.75 | — | 1.702 | — | 4.452 |
| SL/RN-電炉法 | 3.287 | — | — | 1.520 | — | 4.800 |

明らかとなつた。

③の試験結果を図45に示した。この還元鉄は950°Cの高温で得られたものであり、年間降雨量がわが国の1/4~1/5の場所での結果であることから、Midrex, Armco法のようにより低い温度で還元された還元鉄をわが国で貯蔵する場合には、より再酸化するものと考えられる。

還元鉄を長距離輸送した最初は、HIMETをカナダのHamiltonから日本に輸送した例である。この場合は船倉の雰囲気中の酸素量を調整し、また積み込みおよび輸送中は還元鉄を乾燥状態に保つた。この輸送による金属化率の低下は1%であつた。また、Georgetown SteelはPassivation処理(サイロ中で5% O₂の雰囲気中で表面だけを再酸化する)した還元鉄をアメリカ国内、ベネズエラ、イギリス、ギリシャ、日本に数千tずつ輸送したが、輸送中での再酸化現象は見られなかつた¹¹³⁾。

還元鉄の再酸化には、図45に示したようなゆつくりとした再酸化と、赤熱状態にまでなる急激な再酸化とがある。後者の再酸化は、水分と空気によつて起こるので、水分に対してはそれがかからないようにカバーすればよく、空気の流れに対してはドラフトの働きをするような穴をすべてふさぐ必要がある。

貯蔵時の再酸化防止法として、還元鉄の山にプラスチックの山を吹きつけること¹¹³⁾、ブリケットにすることなどが研究されている。

6. 還元鉄製造技術の今後

現在稼動している還元鉄製造プラントの生産量は、表6に示したように約500万t/年である。この量はわずかな量にすぎないが、新しい鉄源の評価を固めつつある

という点で非常に意義があつたと考えられる。

最近 J. R. MILLER が発表した還元鉄工場建設計画のまとめを表 20 に示したが、生産量は数年間で約 5000 万 t に達すると予想している¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾。

エネルギー面から見た場合、その消費量は表 21¹¹⁸⁾ のように必ずしも有利でないが、強粘結炭を必要としない、エネルギー源の多様化などの新しい製鉄法の道を作るために取り組まなければならない問題である。

Sidbec の No. 2 プラントとして 60 万 t /年のものが建設されており、その設備も漸次大型化の道を進んでおり、鉄鋼製造技術の一角を占めるようになるのにあまり長い時間を必要としないであろう。

還元鉄の製造原価の 60~70% は鉄鉱石およびエネルギーのコストが占めているので、これらを安価に入手する立地条件が第一となる。

7. む す び

還元鉄製造およびその利用技術は、長い歴史にかかわらず、ここ数年間で急速に普及されたものであり、高炉-転炉法とか、屑鉄溶解の電炉法のように完成された技術とはいえない。

鉄鋼供給基地としての日本の立場を考えた場合、われわれは真剣にこの技術に取り組み、従来の製鋼法にうまく取り入れてゆく必要がある。

この資料が還元鉄製造技術の発展の一助とならんことを祈り、むすびとします。

文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: JISI, 175(1953), p. 209~304
- 2) 徳田, 吉越, 大谷: 鉄と鋼, 56(1970), p.1899~1915
- 3) 鈴木: 石油学会誌, 15(1972), p. 21~25
- 4) 杉田, 橋本: 石油学会誌, 15(1972), p. 26~29
- 5) 大橋: 石油学会誌, 15(1972), p. 30~33
- 6) 高橋: 石油学会誌, 15(1972), p. 34~37
- 7) 野島, 新見: 石油学会誌, 15(1972), p. 38~41
- 8) 真田: 石油学会誌, 15(1972), p. 42~46
- 9) 野島, 若林: 石油学会誌, 15(1972), p. 47~51
- 10) 岡田, 和光: 石油学会誌, 15(1972), p. 55~59
- 11) 国井: 石油学会誌, 17(1974), p. 857~862
- 12) 長, 功刀: 石油学会誌, 17(1974), p. 869~870
- 13) C. MEYER und R. WETZEL: Techn. Mitt. Krupp. Werksherichte 30(1972), p.1
- 14) L. von BOGDANDY and H. J. ENGELL: The Reduction of Iron Ores (1971) Springer-Verlag New York
- 15) 近藤: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1542~1559
- 16) H. P. MEISSNER and F. C. SCHORA: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 12~21
- 17) H. D. PANTKE and G. H. LANGE: Thyssenforschung, 4(1972), p. 1~21
- 18) W. JANKE and H. GARBE: Metallgesellschaft A. G. Review of the Activities (1969)12
- 19) H. C. PFEIFER and S. W. SCHERER: XXVII ABM Annual Congres Sao Paulo July 1972
- 20) 八浪: 金属, 43(1973)10, p. 18~22
- 21) W. JANKE and H. SERBENT: IISC Düsseldorf (1974)
- 22) G. MEYER and R. WETZEL: Techn. Mitt. Krupp, Werksberiche, 30(1972), p. 19~28
- 23) G. MEYER and R. WETZEL: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 24) Coal, Gold and Base Minerals of South Africa, 20(1973)10, p. 16~19
- 25) J. N. LEES: Allis-Chalmers Engineering Rev., 38(1973)2, p. 16~38
- 26) T. G. KIRKLAND, C. L. SOLLENBERGER, T. L. PLATNER, and W. W. EDENS: Iron Ore Reduction, Proceeding of Symposium of the Electrochemical Society(1962), p. 255~270 (Pergamon Press)
- 27) F. E. BRIBER, G. S. ABLONCZY, and D. D. HINRICHSEN: J. Metals, 19(1967), p. 90~92
- 28) T. O. DORMSJO: Iron Ore Reduction, Proceeding of Symposium of the Electrochemical Society(1962), p. 279~286 (Pergamon Press)
- 29) J. H. STURGEON: Iron Steel Eng, (1968)6, p. 197~201
- 30) J. A. MOZER and G. H. LAFERRIERE: 3rd International Symposium on the Iron and Steel Industry Brasilia, Brazil, Oct. 1973
- 31) W. KORF: IISI Panel Discussion "A new-way from ore to steel" South Africa Oct. (1973)
- 32) T. E. DANCY: AISI 82th General Meeting (1974)
- 33) T. E. DANCY and G. H. LAFERRIERE: AISE Yearly Proceeding (1973)
- 34) L. TELLIER, I. MOZER, and S. F. TURCOTTE: Iron Steel Eng., (1974)12, p. 33~39
- 35) P. KEHL und F. FORSTER: IISC Düsseldorf (1974)
- 36) P. KEHL: Iron Steel Eng., (1973)4, p. 35~39
- 37) P. KEHL, H. KNAPP, and H. VOSS: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ores-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 38) C. L. CRUSE, A. P. KERSCHBAUM, W. E. MARSHALL, and R. E. MOON: J. Metals, (1969)10, p. 55~59
- 39) W. E. MARSHALL: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ores-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 40) H. HOLIDAY and J. W. NEUMAN: IISI Panel Discussion "A new-way from ore to Steel" South Africa Oct. 1973
- 41) A. B. CRESTANI, J. W. NEUMAN, and C. L.

- CRUSE: AISI 82 th General Meeting (1974)
- 42) 33 Magazine Aug. 1974
- 43) C. J. LABEE: Iron and Steel Eng (1974)
- 44) P. P. BORTHAYRE: Latin America Iron and Steel Congress Bogota Oct. (1974)
- 45) L. V. BOGDANDY: Stahl u. Eisen, 82(1962), p. 869~883
- 46) H. D. PANTKE and P. PUHLMAN: Congres International sur la production et l'utilisation des Minerais Reduits Evian May (1967)
- 47) U. KALLA, H. D. PANTKE, and K. PITTEL: Stahl u. Eisen, 87(1967), p. 534~542
- 48) U. KALLA, G. H. LANGE, and H. D. PANTKE: Stahl u. Eisen, 91(1971), p. 809~815
- 49) H. D. PANTKE and G. H. LANGE: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ores-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 50) H. D. PANTKE and U. POHL: Stahl u. Eisen, 93(1973), p. 184~193
- 51) W. H. PILLPP: IISI Panel Discussion "A new-way from ore to Steel" South Africa Oct. (1973)
- 52) J. F. KUZMICK and K. W. BRULAND: Metal Progress, (1958)3, p. 92~96
- 53) R. A. LABINC: Chem. Eng. (1960)2, p. 96~99
- 54) R. A. LUBKER and K. W. BRULAND: J. Metals, (1960), p. 321~324
- 55) Iron Age. (1961)8, p. 78~79
- 56) Iron Steel Eng, 38(1961)9, p. 225
- 57) R. J. McMULLAN and C. A. JOHSON: Mining Cong. J., (1962)6, p. 47~50
- 58) H. H. STOTLER and R. A. LUBKER: Iron Ore Reduction, Proceeding of Symposium of the Electrochemical Society (1962), p. 163~173 (Pergamon Press)
- 59) W. VOLK and L. H. BANNING: AIME Elect. Furn. Steel Conf. Proc. (1962), p. 418~433
- 60) P. C. KEITH, H. H. STOTKER, and R. J. MACMULLAN: Iron Steel Eng., (1963)11, p.96~100
- 61) W. J. DYCK, R. J. MACMULLAN and H. H. STOTLER: Can. Min. Met. Bull. (1963)12, p. 888~894
- 62) R. W. HYDE: Iron Ore Reduction, Proceeding of Symposium of the Electrochemical Society, (1962), p. 279~286
- 63) OEHLBERG, R. J.: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 64) Iron Steel Eng, 51 (1974), p. 51~54, p. 58~61
- 65) T. F. REED, J. C. AGARWAL and E. H. SHIPLEY: Iron Ore Reduction, Proceeding of Symposium of the Electrochemical Society (1962), p. 279~286 (Pergamon press)
- 66) W. L. DAVIS Jr, J. FEINMAN, and J. H. GROSS: Seminar Direct Reduction and Agglomeration of Iron Ores Venezuela, Aug. 1973
- 67) Th. CAMBON: Congres International sur la Production et l'utilisation des Minerais Reduits Evian France, May (1967)
- 68) M. C. IGOUNENG: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 69) J. F. KELLY: Congres International sur la Production et l'utilisation des Minerais Reduits Evian France, May (1967)
- 70) R. LAWRENCE: 1971 Annual General Meeting The Iron Steel Institute London, May 6, 1971
- 71) R. P. LITTON and G. H. MULLER: AIME, Iron making conference, Pitts burgh, (1971)
- 72) R. LAWRENCE: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romanic, Sept. (1972)
- 73) C. G. SADA: IISI Panel Discussion "A New-way from ore to steel South Africa Oct.(1973)
- 74) 33 Magazines 1973 Feb., p. 26~31
- 75) M. M. FINT, et al: U. S. Bur. of Mines Rep. of Invest 6523 (1964)
- 76) J. A. PEART and F. J. PEARCE: J. Metals 17(1965)12, p. 1396
- 77) K. TSUJIHATA, Y. FUKAGAWA, I. MITOMA and S. HASHIMOTO: Congres International sur la Production et l'utilisation des Minerais Reduits Evian France, May (1967)
- 78) K. TSUJIHATA, Y. FUKAGAWA, I. MITOMA, S. HASHIMOTO, and H. TODA: Trans. ISJJ., 10(1970)
- 79) J. M. MICHARD: Congres International Sur la Production et l'utilisation des Minerais Reduits Evian France, May (1967)
- 80) G. SIRON: Congres International Sur la Production et l'utilisation des Minerais Reduits Evian France, May (1967)
- 81) J. ASTIER, U. KALLING, and J. STALHED: Iron-making Tomorrow ISI Publication, No. 102 (1967), p. 62
- 82) J. A. PEART and F. J. PEARCE: Congres International Sur la Production et l'utilisation der Minerais Reduits, Evian France may (1967)
- 83) D. C. WHITE, P. B. SUBBE, R. J. RYGIEL and M. H. HARRIS: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania, Sept. (1972)
- 84) 鉄と鋼, 61(1975), p. 496~497
- 85) T. A. WILLIAMS, et al: Pittsburgh Regional Tech. Meeting of AISI, Oct. (1971)
- 86) N. J. CAVAGHAN, and T. H. HARRIS: JISI, (1970), p. 529~537
- 87) E. L. FOGLEMAN, D. O. GLOVEN, and H. B. JENSEN: 76 th Gen. Meeting of AISI, May(1970)

- 88) *H. B. JENSEN*: Iron Steel Eng., 49(1972), p. 59~66
- 89) *G. MORELLI* and *G. B. URGNANI*: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sep. (1972)
- 90) *P. KEHL* and *H. VOSS*: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sep. (1972)
- 91) *A. F. JESSOP*, et al: Proc. of the Meeting "Alternative routes to steel" held after the Ann. Gen. Meeting of the Iron and Steel Inst. London, May. (1971)
- 92) *D. ENGLECLOW*: Proc. of the Meeting "Alternative routes to Steel" held after the Ann. Gen. Meeting of the Iron and Steel Inst. London, May (1971)
- 93) *N. MCCALLEN* and *R. I. W. PETERS*: Proc. of the Meeting "Alternative routes to Steel" held after the Ann. Gen. Meeting of the Iron and Steel Inst., London, May (1971)
- 94) *J. CELADA* and *G. MULLER*: Congr. Inst. sur le Four électrique à Arc en Acierie, Cannes, June (1971)
- 95) *J. ANTOINE* and *J. D. FILLION*: Congres International Sur la Production et l'Utilisation des Minerais Reduits, Evian France, May (1967)
- 96) *M. WAHLSTER*, et al: Stahl u. Eisen, 88(1968), p. 621~627
- 97) *H. NODA*, *H. FURUHASHI*, et al: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 98) *J. G. SIBAKIN*: Iron steel Eng., 44(1967)7, p. 105~116
- 99) *G. MORELLI* and *G. B. URGNANI*: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bacarest Romania, Sept. (1972)
- 100) *J. L. STALHED*: J. Metals, 9(1957), p. 246~249
- 101) *O. MASI* and *P. CANNIZZO*: JISI, (1962), p. 199~211
- 102) *J. S. BREITENSTEIN*: AIME Elect. Furn. Steel Conf. Proc., 20(1962), p. 66~75
- 103) *J. L. PEREZ AYALA*, et al: Iron steel Eng., 40(1963), p. 67~77
- 104) *C. E. FALK*: Congres International Sur la Production et l'Utilisation des Minerais Reduits, Evian France, May (1967)
- 105) *R. M. SMAILER*, *H. S. JENSEN*, and *W. M. SCOTT*: AIME Elect. Furn. Steel Conf. Dec. (1974)
- 106) *R. M. SMAILER*, *H. B. JENSEN*, and *W. W. SCOTT*. Jr: AISI 82 th General Meeting (1974)
- 107) *G. POST* and *D. AMELING*: AIME 32 th Elec. Furn. Steel Conf. Dec (1974)
- 108) *L. TELLIER*, *I. MOZER*, and *S. F. TURCOTTE*: Iron Steel Eng., 51(1974)12, p. 33~39
- 109) *B. ROLLINGER*: AIME 32 th Elec. Furn. Steel Conf. Dec (1974)
- 110) *K.G. SPEITH*, *H.V. ENDE*, und *O. STEINHAEUER*: Stahl u. Eisen, 83(1963), p. 961~971
- 111) *I. M. PEÑA* and *D. RADKE*: J. Metals, 23(1971)8, p. 27~32
- 112) *M. H. KNOP*, *H. NAGEL*, and *W. THUMN*: Seminar on Direct Reduction of Iron Ooe-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania Sept. (1972)
- 113) *M. W. WENZEL*, *H. W. GUDENAU*, *H. LUSSI*, *H. RECHER*, and *G. REUTER*: ECE Seminar on Direct Reduction of Iron Ore-Technical and Economic Aspects Bucarest Romania, Sept., (1972)
- 114) *H. NAGEL*: Aachen 工大 学位論文
- 115) 33 Magazine, (1975)2, p. 39~42
- 116) *J. R. MILLER*: 33 Magazine, (1975)2, p. 51~53
- 117) *U. KALLA* und *R. STEFFEN*: Stahl u. Eisen, 94(1974), p. 1109~1114
- 118) *L. COCHE*: South East Asia Iron a Steel Institute(1974)