

© 1988 ISIJ

寄書

溶鉄中への吹込みによるダストの再利用の可能性

川上 正博*・北島 要春*²・伊藤 公允*

Possibility of Dust Recycling Technique by the Injection into Molten Iron

Masahiro KAWAKAMI, Youharu KITAJIMA and Koin ITO

1. 緒言

電気炉製鋼では種々のスクラップを用いるため、発生するダスト中には、酸化鉄はもとより、非鉄金属の酸化物が含まれている。これをそのまま電気炉にもどすことは、スラッグの粘性が上がる等、操業上、望ましくない。しかし、そのまま投棄することも、環境保全上、望ましくない。この電気炉ダストの処理方法としては、溶滓中に溶かして無害化したのち投棄することや、アーク炉を用いた還元回収法等が試みられている。

本研究では、ダストを溶鉄中に底吹きすることにより、溶鉄中のCやSiで還元することを試みた。更に、その際、廃ガス系への空気の混入を防ぐことにより、非鉄金属成分の金属状での凝集回収を試みた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略は前報¹⁾と同じである。ただし、2次ダストの捕集を行う場合は、高アルミナ質の炉蓋の中央部に石英製の煙突をとりつけ、炉上部と蓋、および、蓋と煙突の間隙は、すべて、アルミナセメントで密封した。2次ダストは煙突内で捕集した。捕集器は内径28mmφの黄銅製の管、および、エルボーから成っており、中央部はフランジにより着脱可能とし、その中に約6gのグラスウールを詰めた。

2.2 供試材および実験条件

原料鉄は鋳物用鉄1種1号B(4% C, 2% Si, 0.5% Mn)である。原料ダストは電気炉工場ダスト(平均粒径2.5 μm, 標準偏差1.5 μm)で、その組成をTable 1に示す。ダストCは、ダストBにZnOの粉末試薬を添加し、Zn含有量を富化したものである。ダストは吹込み前に十分乾燥した。実験条件の一覧をTable 2に示す。

2.3 実験操作

炉底部のノズルよりN₂を吹き込みながら、約20kgの原料鉄を溶解し、温度を約1500°Cに安定させた。溶鉄の初期試料を、石英管で吸引採取し、ダストの吹込みを開始した。以後、5minごとに溶鉄試料を吸引採取した。ダストの吹込み量は、1minごとに、台秤により測定した。No. 7, 8の実験では、2次ダスト捕集器のエルボー下部の黄銅管を石英製煙突内に挿入し、他端を電気掃除機に接続し、2次ダストを吸引捕集した。

溶鉄試料中のCは燃焼法により、また、Siは二酸化珪素重量法により分析した。2次ダストは、いつたん、塩酸に溶解し、ICP(Induction Coupled Plasma)による発光分光分析法により、分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 ダスト量、CとSi含有量の経時変化

ダストAを用いた一例として、No. 4の実験結果を

Table 1. Composition of the injected dusts (wt%).

| | Fe ₂ O ₃ | FeO | SiO ₂ | CaO | MgO | MnO | Al ₂ O ₃ | ZnO | PbO | CdO | H ₂ O |
|--------|--------------------------------|------|------------------|------|-------|------|--------------------------------|-------|------|-------|------------------|
| Dust A | 27.1 | 1.93 | 8.03 | 5.66 | 19.31 | 9.49 | 1.40 | 5.29 | 1.24 | 0.026 | Bal. |
| Dust B | 42.7 | 6.30 | 4.68 | 5.95 | 7.03 | 4.72 | 1.10 | 6.51 | 1.39 | 0.026 | Bal. |
| Dust C | 41.0 | 6.05 | 4.49 | 5.71 | 6.75 | 4.53 | 1.06 | 10.44 | 1.34 | 0.025 | Bal. |

昭和59年10月本会講演大会にて発表 昭和62年11月6日受付 (Received Nov. 6, 1987)

* 豊橋技術科学大学工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 440)

*² 豊橋技術科学大学大学院 (現:(株)不二越) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Nachi-Fujikoshi Corp.)

Key words : smelting reduction ; electric arc furnace dust ; dust recycling ; injection into molten iron ; zinc recovery ; cadmium recovery.

Table 2. Experimental conditions.

| Run No. | Dust | Dust feeding rate (g/min) | Cas flow rate (Nl/min) | Temperature range (°C) | Initial melt weight (kg) |
|---------|------|---------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 3 | A | 16.0 | 20 | 1500±25 | 20.04 |
| 4 | A | 13.6, 17.4 | 20 | 1450±25 | 19.97 |
| 5 | A | 27.5 | 20 | 1500±20 | 19.97 |
| 6 | — | — | 20 | 1500±25 | 20.00 |
| 7 | B | 50.3, 67.3, 35.3 | 24 | 1475±25 | 19.95 |
| 8 | C | 33.5 | 24 | 1475±25 | 20.05 |

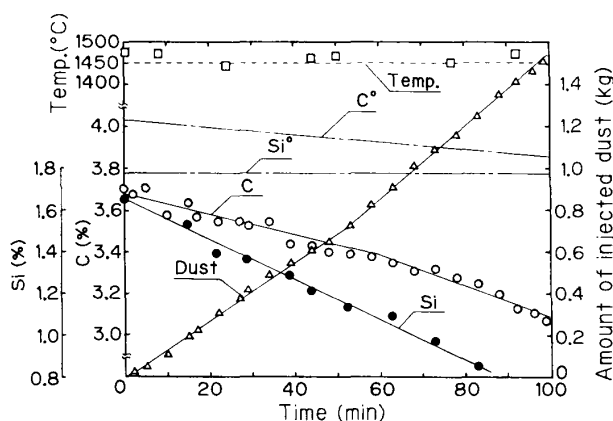


Fig. 1. Changes in the amount of injected dust, [% C], [% Si] and temperature with time in Run No. 4 and 6.

Fig. 1 に示す。ダストの吹込み速度は、所定時間内ではほぼ一定に保たれ、53 min までは 13.6 g/min、それ以後 100 min までは 17.4 g/min であった。総吹込み量は 1.5 kg であった。溶鉄中の C は、直線的に減少し、脱炭速度は、ダストの吹込み速度に対応して、増加した。Si も初期の 1.66% から 100 min 後の 0.86% まで、直線的に減少した。なお、図中の一点鎖線で示した C⁰、Si⁰ は、ダストは吹き込まず、N₂ のみを吹き込んだ No. 6 の実験結果である。C⁰ は 180 min で 0.3% 減少したが、Si⁰ は 1.9±0.05% でほぼ一定であった。No. 3~6 の実験では、炉蓋は耐火レンガを 2 個並べただけであったので、空気が巻き込まれ、脱炭されたと考えられる。

Fig. 2 には、ダスト B を吹き込んだ No. 7 の実験結果を示す。ダストの吹込み速度は 3 段階に変化させた。Si は初期の 1.85% から約 40 min で 0.1% 以下にほぼ直線的に減少した。C も直線的に減少した。脱炭速度はダストの吹込み速度が 50.3 から 67.3 g/min に増加した時、大きくなった。また、後者が 67.3 から 35.3 g/min に減少した時、前者は更に大きくなったが、これは、その時点で Si が還元剤として働かなくなったためと考えられる。この実験では 2 次ダスト捕集のため、空気の遮断を注意深く行つたので、空気による C、Si の損失はないと考えた。

ダスト C を吹き込んだ No. 8 の実験結果は、ほぼ Fig. 2 と同様であった。

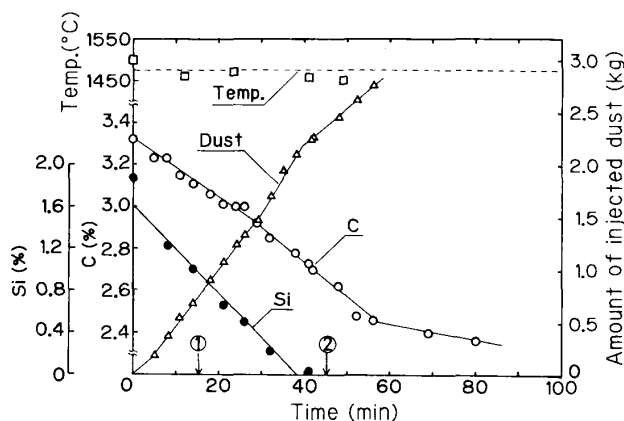


Fig. 2. Changes in the amount of injected dust, [% C], [% Si] and temperature with time in Run No. 7.

3.2 2次ダストの捕集結果

Fig. 2 中①、②と印をつけた時点で 2 次ダストの捕集を行つた。各捕集時間は 20 s とした。捕集中、煙突から漏れ出るダストは観察されなかつた。ダストの吹込み速度は、長期的には一定と見せたが、ごく短時間内では、多少変動していた。そこで、捕集時のダストの吹込み速度を、捕集時の前後 2 min の平均で求め、2 次ダストの発生速度との関係を探ったところ、両者の間にはほぼ比例関係があつた。その直線の傾きより、2 次ダストの発生速度はダスト吹込み速度の約 1/5 と見積もられた。

Table 3 に、2 次ダスト中の金属成分の分析結果を示す。また、比較のために、吹き込んだダスト中の各成分の分析値（金属分に換算）も示す。2 次ダスト中の Fe 分は吹き込んだダスト中のものと比べ少なく、大部分は鉄浴中に回収されたと考えられる。Mn は分析値としてはほぼ等しい値となつているが、2 次ダストの発生量が吹き込んだ量の 1/5 となつているので、4/5 は鉄浴中に回収されたと考えられる。Zn と Cd は、おのおの、約 5 倍に濃縮されており、ほぼ完全に 2 次ダスト中に回収されたと考えられる。Pb の分析値は、吹き込んだダストと 2 次ダストで、ほぼ等しい値である。Pb の鉄浴への溶解度は小さいので²⁾、おそらくは、Pb は鉄浴の底に別相として存在していたと考えられるが、確認はできなかった。Pb と Zn、Cd との挙動の差は各金属の蒸気圧の差³⁾によると考えられる。

Table 3. Metallic composition of the collected dust and the injected dust (wt%).

| Sa. No. | Fe | Zn | Mn | Pb | Cd |
|---------|-------|------|------|------|-------|
| 7-1 | 3.83 | 36.5 | 5.79 | 1.16 | 0.18 |
| 7-2 | 7.73 | 29.6 | 4.38 | 0.62 | 0.11 |
| Dust B | 34.77 | 5.23 | 3.66 | 1.29 | 0.023 |
| 8-1 | 3.99 | 38.6 | 5.93 | 1.52 | 0.11 |
| 8-2 | 4.74 | 43.0 | 3.93 | 1.33 | 0.15 |
| Dust C | 33.37 | 8.39 | 3.51 | 1.24 | 0.022 |

2次ダスト中のこれら金属成分は、(1)捕集したダストの色が淡い青灰色か淡い褐色であつたこと、(2)煙突の出口で、空気による再酸化を思わせる暗赤色の炎が見えたこと、(3)分析操作で酸溶解する時、多量の水素を発生したこと、などより大部分は金属状であると判断した。

3.3 ダストの還元率の推定

ダストの成分中、CとSiで還元可能な酸化物は Fe_2O_3 , FeO , MnO , ZnO , CdO , PbO である。これらの還元可能な酸化物中の酸素の吹込み速度を \dot{O}_f (mol/min)で表すと次式のようになる。

$$\dot{O}_f = \frac{W_p}{1600} \left[(\%Fe_2O_3) \frac{3M_o}{M_{Fe_2O_3}} + (\%FeO) \frac{M_o}{M_{FeO}} + (\%MnO) \frac{M_o}{M_{MnO}} + (\%PbO) \frac{M_o}{M_{PbO}} + (\%ZnO) \frac{M_o}{M_{ZnO}} + (\%CdO) \frac{M_o}{M_{CdO}} \right] \dots\dots (1)$$

ここで、 W_p はg/minで表したダストの吹込み速度、また、 M_i は物質*i*の原子量および1g式量である。

一方、1molのCとSiは、おのおの、1molと2molの酸素と結合するので、脱炭、脱珪速度を $\Delta\dot{C}$, $\Delta\dot{Si}$ (mol/min)で表せば、還元率 R (%) は

$$R = \frac{\Delta\dot{C} + 2\Delta\dot{Si}}{\dot{O}_f} \times 100 \dots\dots (2)$$

で定義できる。 $\Delta\dot{C}$ および $\Delta\dot{Si}$ は、溶鉄の飛散損失量 (2~3 kg), および、前述の空気酸化量の補正を行い、更に吹き込んだ酸化鉄はすべて還元されたと仮定し、脱炭、脱珪の両速度より求めた。Table 4に、各実験での \dot{O}_f , $\Delta\dot{C}$, $\Delta\dot{Si}$ と R をまとめて示す。No. 7の3段目を除き、還元率は100%以上となつており、吹き込んだダスト中の還元可能成分はすべて還元されたと考えられる。No. 7の3段目では、Siがなくなつて、Cのみによる還元となつたため、還元率が低下したと考えられる。このように、Siによる還元の方が優先的であり、 $\Delta\dot{C}$ と $\Delta\dot{Si}$ の比で比べたCとSiの還元寄与率は2:3から

Table 4. Oxide injection rate, oxidation rates of C and Si and the estimated degree of reduction.

| Run No. | \dot{O}_f (mol/min) | $\Delta\dot{C}$ (mol/min) | $\Delta\dot{Si}$ (mol/min) | R (%) |
|---------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|
| 3 | 0.163 | 0.090 | 0.069 | 140 |
| 4 | 0.127 0.162 | 0.063 0.069 | 0.060 0.060 | 144 117 |
| 5 | 0.257 | 0.112 | 0.093 | 116 |
| 7 | 0.653 0.779 0.459 | 0.187 0.227 0.302 | 0.286 0.286 — | 116 103 66 |
| 8 | 0.434 | 0.084 | 0.237 | 127 |

1:2程度であつた。なお、No. 3, 4で還元率が異常に高いのは、溶鉄の飛散量や空気酸化量の見積りに誤差があつたためと考えられる。

スラッグの発生量は少なかつた。実験終了後のスラッグは流動性に富んだ白滓であり、このことから上記酸化物はすべて還元されたと考えられる。

4. 結 言

電気炉工場から発生するダストを溶鉄中に吹き込み、各種酸化物のC, Siによる還元を試み、以下の結果を得た。

(1)ダスト中の還元可能な酸化物成分である Fe_2O_3 , FeO , MnO , PbO , ZnO , CdO はほぼ100%還元回収された。

(2)還元剤として、C, Si共に働いたが、Siによる還元寄与率の方が大きかつた。

(3)吹き込んだダスト中のZnとCdは2次ダスト中にほぼ100%回収された。それらはほぼ金属状であり、高含有量であるので、2次ダストはZn製錬用原料として有望である。

以上より、本方法による電気炉ダストの再利用処理は極めて有効な方法であると考えられる。

本研究は鉄鋼業環境保全技術開発基金の援助により遂行された。ICP分析では本学物質工学系の神野研究室の援助をうけた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) M. KAWAKAMI, H. YOSHIGA, Y. KITAJIMA, M. NOMA and K. ITO: The Fifth Intern. Iron Steel Congress, Proc., Washington (1986), p. 751
- 2) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, First Supplement (1965), p. 425 [McGraw-Hill]
- 3) 講座・現代の金属学, 製錬編2, 非鉄金属製錬 (矢沢彬編) (1980), p. 105 [日本金属学会]