

# (13) メタン含有ガスによるクロム鉱石の流動層還元反応速度 (溶融還元法によるフェロクロム製造プロセスの開発-2)

川崎製鉄㈱技術研究所 小坂橋寿光 浜田尚夫 ○片山英司  
稲谷稔宏 高田至康 角戸三男 樋谷暢男

**1. 緒言** クロム鉱石の予備還元技術はロータリーキルン法が実用化している。予備還元工程と溶融還元工程からなる溶融還元法によるフェロクロム製造技術を開発するために、粉鉱石を直接使用できる流動層技術を応用し、ロータリーキルン法よりも低温での予備還元の可能性を検討した。

**2. 実験装置と方法** 反応装置は内径80mmφ、長さ1100mmバッチ流動層である。クロム鉱石を充填後、N<sub>2</sub>で流動化しながら電気炉で反応温度まで昇温し、還元ガスを反応管下部から供給して一定時間還元後、N<sub>2</sub>で冷却する。実験試料は主にフィリッピン産砂クロムを用いて、還元時間(θ, min)還元温度(T, °C)、鉱石量(W, kg)、CH<sub>4</sub>流量(F<sub>CH<sub>4</sub></sub>, l/min)、鉱石粒径(D<sub>p</sub>, mm)などの還元速度におよぼす影響を検討した。

**3. 実験結果と考察** 酸化クロムのH<sub>2</sub>やCOによる還元は困難であり、Cによる還元は1100°C位から起こるが、CH<sub>4</sub>による還元は840°C位から起こる可能性がある。CH<sub>4</sub>含有ガスを用いて操作条件の影響を検討し次の結果が得られた。

- 1) CH<sub>4</sub>含有ガスによりロータリーキルン法よりも低温(1000~1100°C)で予備還元できる(Fig. 1)。
- 2) CH<sub>4</sub>還元の活性化エネルギーは32 Kcal/molである。
- 3) H<sub>2</sub>やCOが共存すると還元率はやや増加し、CO<sub>2</sub>含有ガスでは還元率が減少する(Fig. 2)。
- 4) 粉コークス添加により還元率は減少する。
- 5) CaOやCa(OH)<sub>2</sub>添加により還元率は増加する(Table 1)。
- 6) 鉱石粒径が1mm以下の場合には、還元率におよぼす粒径の影響は少ない。
- 7) 鉱石中のMgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が低いほど、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が低いほど鉱石の被還元性は良好である。

Table 1 Effect of reductants on reduction degree (T=1100°C, W=2kg, θ=120min)

Reductants		R <sub>Cr</sub>	R <sub>Fe</sub>	R <sub>T</sub>
fine coke 300g, F <sub>N<sub>2</sub></sub> 30 l/min		0.7	13.6	4.0
F <sub>CO</sub> 9 l/min, F <sub>N<sub>2</sub></sub> 21 l/min		0.2	11.6	3.1
F <sub>H<sub>2</sub></sub> 10 l/min, F <sub>N<sub>2</sub></sub> 20 l/min		2.0	62.2	17.5
COG 10 l/min, F <sub>N<sub>2</sub></sub> 20 l/min		26.3	79.2	39.6
F <sub>CH<sub>4</sub></sub> 5 l/min F <sub>N<sub>2</sub></sub> 25 l/min	no addition	41.8	79.0	52.6
	fine coke 300g	37.4	81.5	48.3
	Ca(OH) <sub>2</sub> 50g	47.7	88.2	59.7

$$R_{Cr} = \text{Sol. } C_r / T \cdot C_r, \quad R_{Fe} = \text{Sol. } F_e / T \cdot F_e,$$

$$R_T = (1.61 \text{Sol. } C_r + \text{Sol. } F_e) / (1.61 T \cdot C_r + T \cdot F_e)$$

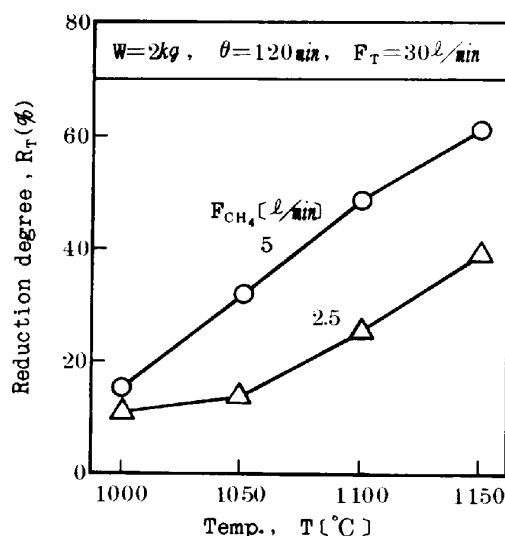


Fig. 1 Effect of temperature on rate of reduction

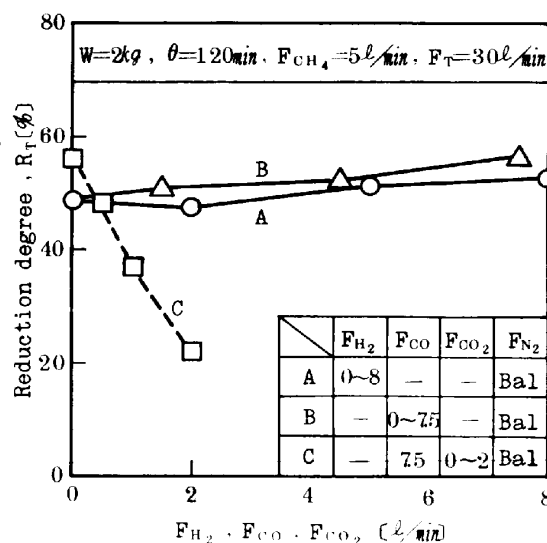


Fig. 2 Effect of gas composition on reduction degree