

討 7 コークス充填層内のクロム鉱石および鉄鉱石の溶融還元挙動

川崎製鉄(株)技術研究所 ○高田至康, 片山英司, 角戸三男
 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 樋谷暢男

1. 緒 言

高炉下部に代表される様にコークスを用いたかん液充填層は溶融鉱石の還元反応器として以下のような特徴をもつ。

(1)コークス充填層は溶融鉱石と高温の向流ガスとの非常に効率の良い熱交換器となり、溶融鉱石の還元の際に必要な、膨大な量の吸熱量を補うことが可能となる。(2)その高温ガスはコークス自身を燃焼させることによって発生できる。(3)高温のコークスが充填されているので常に高還元性雰囲気維持でき、還元反応がすみやかに進行する。(4)生成したスラグとメタルは比重分離により容易に分離する。しかしこの様な高温のコークス充填層での鉱石の溶融還元挙動を調べた例はほとんどない。今回X線透視装置、小型のコークス充填層溶融還元実験装置を用いてコークス充填層内での溶融鉱石の流れ、ホールドアップ、反応挙動を調べたので報告する。

2. X線透視装置を備えた電気炉による溶融還元状況の直接観察

Photo 1 に示す様に1700℃に加熱したコークス充填層上に添加したクロム鉱石および鉄鉱石(コークス粒径10~12mm ϕ , 試料組成はクロム鉱石についてはTable 2の40/40, 鉄鉱石はA)は添加開始後2分以内に溶融し、激しい沸騰を始める。その後、泡中又はコークス層との境界で小さなメタル粒が生成し、それらは徐々に互いに凝集して大きなメタル粒となり、コークス層とスラグ層間に集積し、その後充填層内に侵入する。コークス粒径が小さい場合は充填層上での溶融還元が主となるが、コークス粒径の増大と共に充填層内でのフォーミング、還元が観察された。充填層内に存在するメタル粒・スラグ粒の粒径はコークス粒径に近いものが主であった。

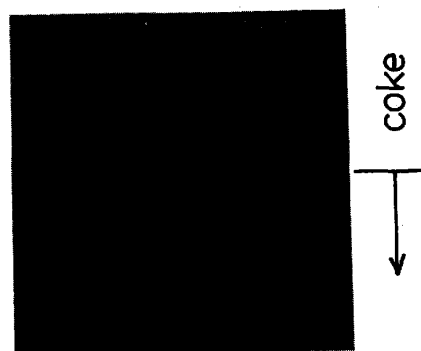


Photo. 1 Smelting reduction of chromite and iron ore

3. クロム鉱石、鉄鉱石の溶融還元反応速度

文献¹⁾に記した方法により測定したクロム鉱石の黒鉛による溶融還元反応速度と佐々木ら²⁾の測定したFeO-CaO-SiO₂系スラグの溶融還元反応速度をFig. 1に示した。鉄鉱石の溶融還元反応速度はクロム鉱石に比べ10倍以上速い。いずれも還元率の低い所では0次反応で進行し、還元率が大きくなるに従い1次の反応速度式に近づく。

4. コークス充填層内での溶融鉱石の平均滞留時間と生成メタル・スラグ組成

4.1 実験方法

実験装置をFig. 2に示す。内径40mm ϕ , 高さ100mmのコークス

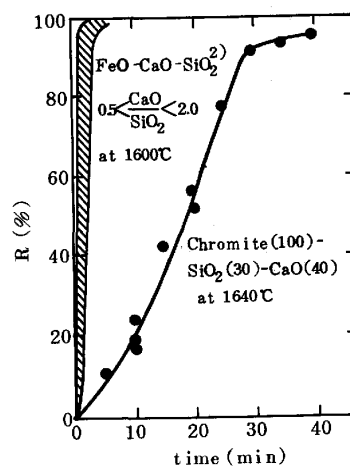


Fig. 1 Change in reduction degree

クス充填層を電気炉で所定温度に保ち、2~3 mmφ に造粒した試料ペレットを1.5~8 g/min でテーブルフィーダーを用いて上から供給した。溶融還元炉で発生したCOは赤外線分析計で、又滴下したスラグ・メタルはロードセル方式の荷重計で連続測定した。実験時間は90分、雰囲気ガスはAr(2 l/min)とした。使用したクロム鉱石はフィリッピン産砂クロム、鉄鉱石はキャロレイクである。鉱石の分析値と実験に使用した試料ペレットの組成をTable 1とTable 2に示す。

4.2 実験結果

実験開始からのスラグ・メタルの滴下量の変化、CO発生量の変化についての実験結果の代表例(Fig. 3)より次のことが明らかである。

- (1) High C-Fe-Cr (Cr = 55.1%, C = 7.1%, Si = 5.5%) は16.4分の平均滞留時間を持ち、装入速度とほぼ同じ速度で滴下する。
- (2) CaO(36)-MgO(12)-Al₂O₃(16)-SiO₂(36) スラグは18.4分の時間遅れでほぼ装入速度と同じ速さで滴下する。
- (3) またCOが多量に発生することからスラグからはSiO₂やMgが多量に蒸発している。
- (4) 鉄鉱石やクロム鉱石の場合はこれら両者よりも長い滞留時間を持って滴下しており、又滴下速度も装入速度と一致しない場合がある。

充填層内での溶融鉱石の平均滞留時間とそれに影響を及ぼす5つの因子との関係をFig. 4~Fig. 8に示した。

- (1) フラックス組成、特にスラグ比を減少させるに伴いクロム鉱石は溶融還元しにくくなるが、鉄鉱石の場合はフラッ

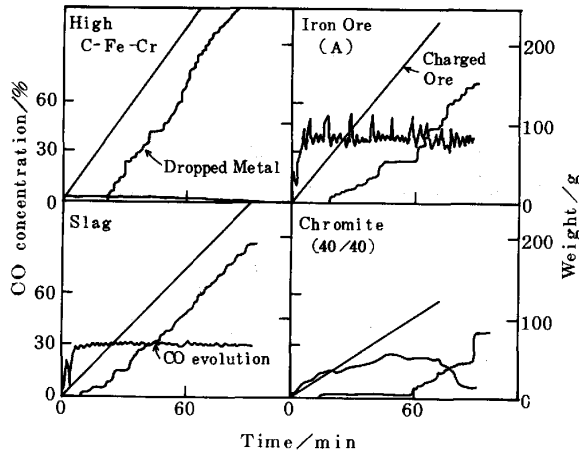


Fig. 3 Typical experimental result (d_c = 10~12 mmφ, T = 1660°C, H_p = 100 mm)

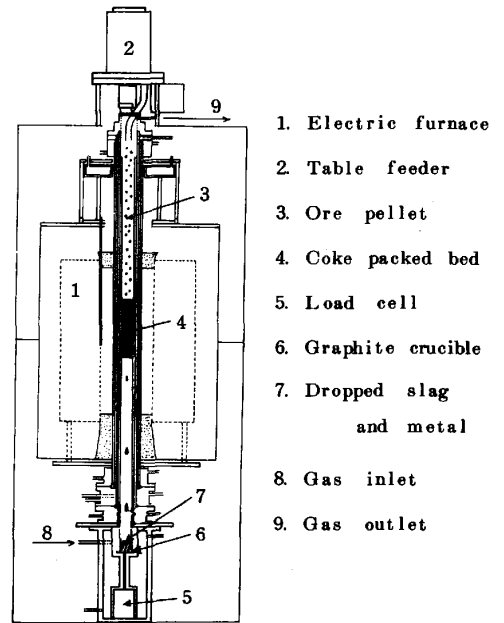


Fig. 2 Experimental apparatus

Table 1 Chemical composition of ores

	T. Cr	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Chromite	33.7	18.5	0.4	13.6	9.8
Iron ore	-	66.2	4.3	-	-

Table 2 Ore pellet composition

Sample	Chromite	Iron ore	CaO	SiO ₂
40/40	100	-	40	40
30/30	100	-	30	30
20/20	100	-	20	20
10/10	100	-	10	10
A	-	100	10.2	7.0
B	-	100	7.0	10.0
C	-	100	12.0	5.0

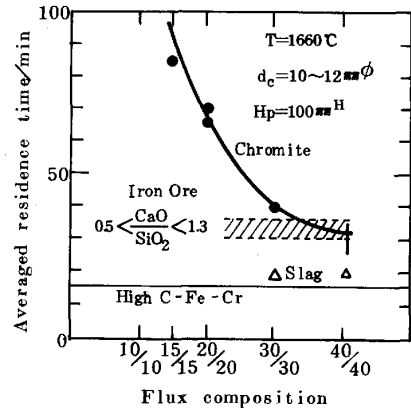


Fig. 4 Relation between averaged residence time and flux composition

クス組成に影響されにくい (Fig. 4)。

- (2) コークス粒径を最大 $13.5 \text{ mm}\phi$ から $6.5 \text{ mm}\phi$ まで減少させた場合 (Fig. 5), 平均滞留時間は増加傾向となるが, その程度は大きくない。
- (3) 充填層温度を下げた場合 (Fig. 6), クロム鉱石は鉄鉱石と比較して極端に滴下しにくくなる。
- (4) 充填層高の影響はそのホールドアップ量が増減する分だけ平均滞留時間が増減している (Fig. 7)。
- (5) 鉱石供給速度を変化させた場合 (Fig. 8), まず低供給速度側で平均滞留時間が増加する。これは充填層内でのホールドアップ量に対し, 供給速度が小さい為である。高供給速度側で再び平均滞留時間が増加するのは鉱石供給量の増大と共に必要な溶解熱・還元熱が増大し, 電気加熱での熱供給が間に合わなくなり, 結果としてその反応系の温度が低下することに起因すると考えられる。又その最小値をとる鉱石供給速度は鉄鉱石の場合, クロム鉱石のほぼ2倍となるが, それは鉄鉱石の場合, 還元所要熱量が 1150 kcal/kg-Fe であり, クロム鉱石の場合 ($2083 \text{ kcal/kg-(Cr-Fe)}$) の半分の値となっていることに起因すると考えられる。

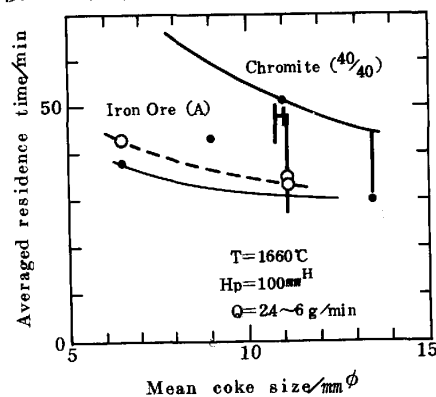


Fig. 5 Relation between averaged residence time and mean coke size

以上の様に種々の因子が溶融鉱石のコークス充填層上, 内部合わせたホールドアップ量を決定しているが, 平均コークス粒径との関係で整理すると Fig. 9 の様になる。最近のかん液充填層の広範な研究³⁾ではスラグについて $\rho_L = 2.5 \text{ g/cm}^3$, $\sigma = 500 \text{ dyne/cm}$, $\theta = 80^\circ$, メタルについて $\rho_L = 7.1 \text{ g/cm}^3$, $\sigma = 1700 \text{ dyne/cm}$, $\theta = 20^\circ$ として計算した場合, 静的ホールドアップはどちらの場合も $4.3 \sim 4.6\%$ となる。しかし実測のメタルの静的ホールドアップは $4 \sim 12\%$ とかなり高く, Cold model での実験結果と相違する。又, 動的ホールドアップを同様に計算すると Cold model の結果は 0.6% 程度の値となるが, 実験結果からは充填層上, 内部での激しいスラグのフォーミングにより 14%

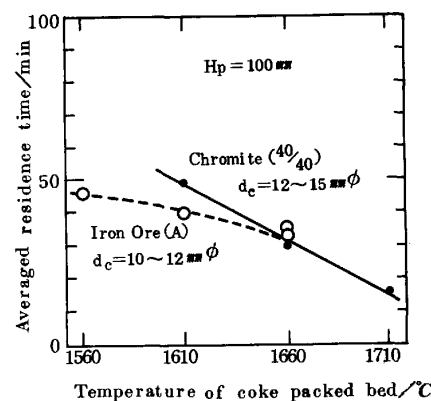


Fig. 6 Relation between averaged residence time and temperature of coke packed bed

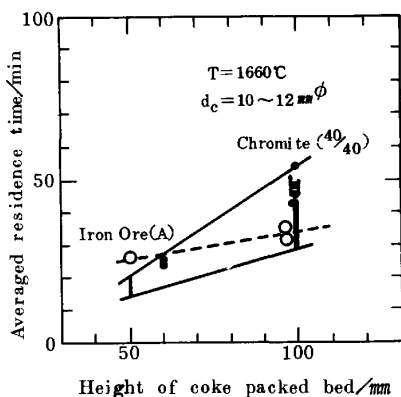


Fig. 7 Relation between averaged residence time and height of coke packed bed

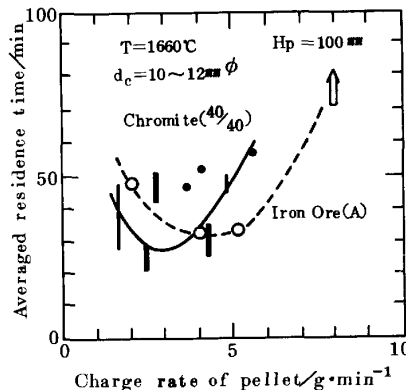


Fig. 8 Relation between averaged residence time and charge rate of pellet

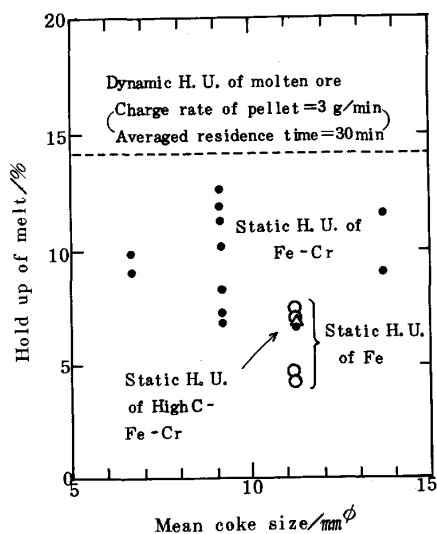


Fig. 9 Relation between hold up and mean coke size

以上の値となる。Cold 実験の結果とフォーミングを伴う Hot な条件での現象は大きく異なる結果となった。

Fig. 10 に平均滞留時間と滴下スラグ中の T. Cr % (クロム鉱石の場合), T. Fe % (鉄鉱石の場合) の関係を示した。還元末期は両者共に1次の反応速度式に従うと考え、各々のメタル濃度は対数表示している。2.2節で述べた熔融還元反応速度から鉄鉱石の場合は数分の平均滞留時間で100%近く還元されることになるが、実際はコークス充填層でその10倍近い30分以上の滞留を強いられていることになる。

5. 結 言

コークス充填層内でのクロム鉱石や鉄鉱石の還元・フォーミング、滴下挙動をX線透視装置、小型のコークス充填層型熔融還元炉で検討した。その結果、鉄鉱石の熔融還元速度はクロム鉱石に比し10倍近く速いが、コークス充填層内での平均滞留時間はほぼ同じ程度の値を示す。この事はコークス充填層上、内部での熔融鉱石の激しいフォーミングによる動的ホールドアップの増大と充填層内部での大きな静的ホールドアップに由来する事が判明した。

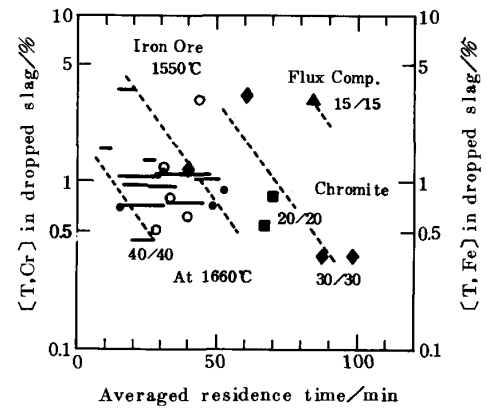


Fig. 10 Relation between reduction degree and averaged residence time

参考文献

- 1) 角戸, 稲谷ら ; 鉄と鋼, 69 (1983) S12
- 2) 佐々木, 相馬 ; 鉄と鋼, 64 (1978) 376
- 3) 例えば 福武, V. Rajakumar ; 鉄と鋼, 64 (1978) S33