

依頼講演 フェロクロム溶融還元製錬の基礎的研究  
(140)

新日鐵 第三技研 製鋼研究センター ○梶岡博幸, 石川英毅, 片山裕之, 桑原正年  
日本重化学工業 藤田正樹

1. 緒言

フェロクロムの製錬は、現在、電気エネルギーを用いて行われている。電気エネルギーに依存しない新製造法として、上底吹転炉で炭材の燃焼熱を直接利用する溶融還元製錬法を想定した場合、その原理的可能性を示すには、1) 耐火物の負担軽減のために望まれる、従来法より低い製錬温度において、いかにして反応速度を大にするか、2) 発熱のために必要な酸化性雰囲気とクロム還元反応とをどのようにして両立させるか、の二つの条件を明らかにすることが必要である。そこで、70kg および 550 kg 規模の実験で、クロムペレットの溶融還元挙動について基礎的研究を行った。

2. 実験方法

1) 70kg 規模実験 (Fig. 1)

炭素飽和の溶湯を Ar 攪拌しながら、クロムペレット、フラックス、コークスを投入し、スラグ中のクロムの量と形態の変化を調べた。主要な実験条件は次の通りである；メタルの Cr% : 0~55%, 溶湯温度 : 1540~1650 °C, コークス/スラグ重量比 : 0.02~0.15, 底吹 Ar 流量 : 2~10 Nℓ/min, 吹酸なし, スラグ系 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO。

2) 550kg 規模実験 (Fig. 2)

高クロム溶湯の種湯を装入した小型上底吹転炉で吹酸(上吹 : 800Nℓ/min, 底吹 : 180Nℓ/min)しながら、クロムペレット、フラックス、コークスを投入し、スラグ中のクロムの挙動を調べた。なお、炉体に巻いたコイルは、小型炉、間欠操業の固有の問題である、大きい放散熱を補償するためのものである。

3. 実験結果および考察

1) スラグ中のクロムの形態変化

Fig. 3に示すように、クロムペレット(クロム予備還元率 : 55%)投入後、スラグ中の全クロム(T. Cr)は、見かけ上、前半は0次反応で、後半は1次反応に従って低下する。0次反応で整理できる領域では、スラグ中にとけたクロム酸化物濃度はほぼ一定(1.5~2.0%)に保たれ、スラグ中にスピネル粒として懸濁するクロム分が減少する。クロムスピネルがほぼ溶け終わると、以後は1次反応式で整理できる。見かけの平衡(T. Cr%)は、0.2~0.4%である。スラグ中の微粒メタルのCr/Fe比は、各時点で還

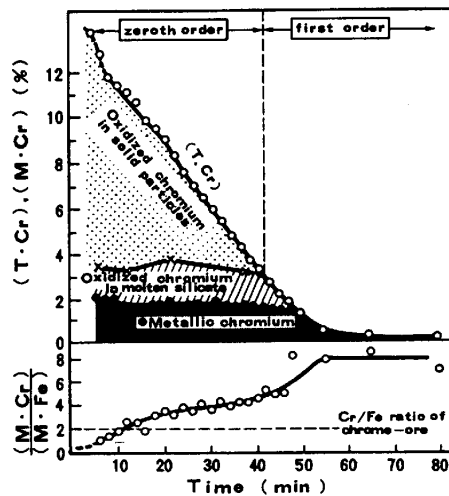


Fig. 3. Morphology of chromium in slag during reduction

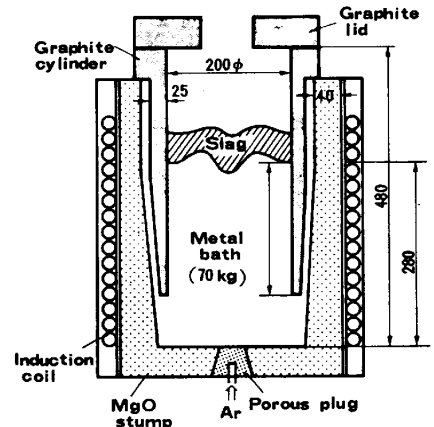


Fig. 1. Experimental apparatus (70kg capacity)

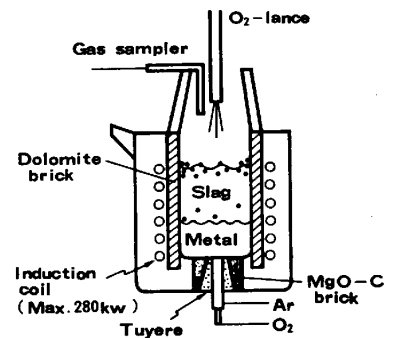


Fig. 2. Experimental apparatus (550kg capacity)

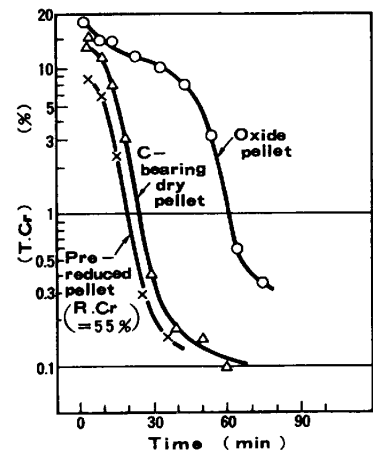


Fig. 4. Effect of the type of chrome pellet

元されたメタルの組成に対応すると思われるが、その値は時間とともに大になり、鉄が優先還元していることを伺わせる。ペレットの種類を変えた時 (Fig. 4), 内装炭ペレットでは、予備還元していなくても、還元挙動にはほとんど差がない。一方、酸化ペレットでは、0次反応域の速度定数が小さく、クロムスピネルが溶けにくいことを反映しているが、スピネルが溶け終わった後は差がない。これらの結果から、クロム鉱石中のクロム分は、スピネルが一旦スラグ中に溶け込んでから還元反応をおこすという経過をとるものと思われる。

2) クロム還元がおこる場所

スラグ中のクロム酸化物が還元される場所として可能性があるのは、(i)溶融金属の表面、(ii)コークスの表面の二つである。メタルのCrが20%以上では、還元速度、到達値とも [%Cr] に依存しないこと (Fig. 5) 還元速度は同一のスラグ量ではコークス添加量とともに増加すること (Fig. 6) の二つの実験結果から、コークス表面の方が主要な反応場所と考えられる。

3) 還元反応促進条件

比較的低い製錬温度 (約 1600℃) でもクロム還元を促進するには、強攪拌、スラグ中にコークスを共存させることおよび適正なスラグ組成を選択することが必要である。スラグ組成については、Fig. 7 に示すように、 $(Al_2O_3) < 21\%$  にすることが必要である。 $(Al_2O_3) > 21\%$  では、クロムスピネルの溶解が阻害されるため、還元が極端に遅くなる。 $(Al_2O_3)$  の許容上限値は、温度が低くなると低下する。 $(Al_2O_3)$  が許容上限値以下では、還元速度はスラグの粘性が小さくなるほど大きくなる。

4) 上底吹酸時の還元挙動

Fig. 8 に示すように、スラグ中にコークスが存在していると、吹酸を行っても (T.Cr) を 1% 以下に安定して低下できる。また、その値は、雰囲気二次燃焼率  $(\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100 (\%))$  に依存しないという特徴がある。これはスラグ量が多いため、底吹強攪拌してもメタルが安定して雰囲気から遮断されているためである。なお、この条件では、スラグフォーミングはおこらずスピittingもなく、状況は安定している。

4. ま と め

上底吹酸条件でフェロクロムの溶融還元を行うための原理的可能性が確認された。

文 献 1) 藤田ら：鉄と鋼，70 (1984)，S 116～118

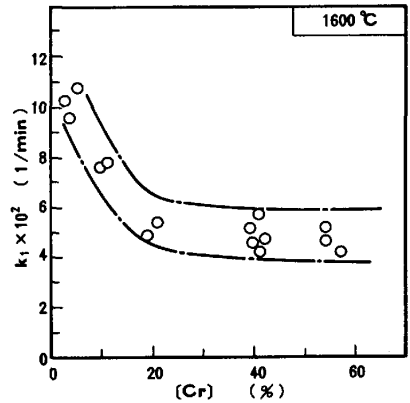


Fig. 5. Effect of chromium content of molten bath on the chromium reduction

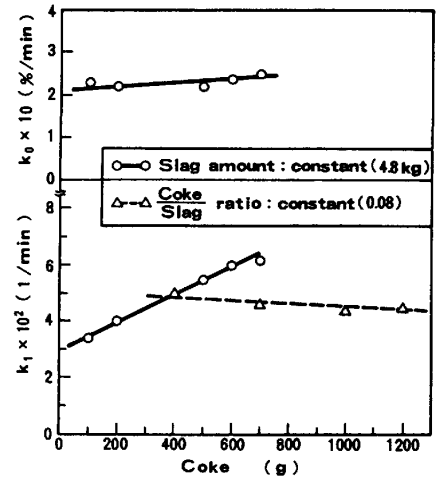


Fig. 6. Effect of amount of coke and slag on the rate constants ( $k_0, k_1$ )

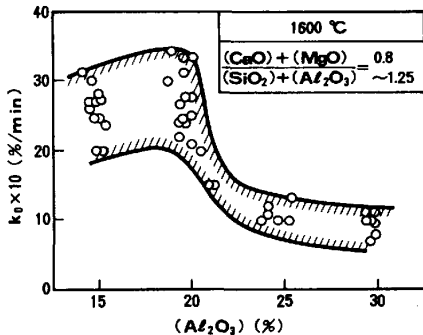


Fig. 7. Effect of slag composition on the rate constant

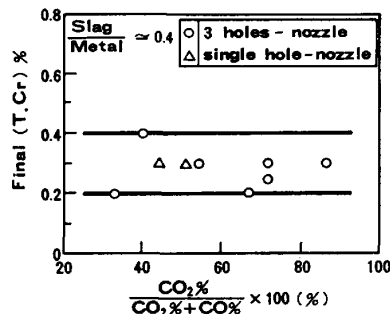


Fig. 8. Effect of the oxidation of CO on the chromium content in slag