

# 転炉におけるクロム鉱石の高速還元条件の基礎検討

高岡 利夫\*・菊地 良輝\*・河井 良彦\*

## Fundamental Study on Rapid Reduction of Chromium Ore in Basic Oxygen Furnace

Toshio TAKAOKA, Yoshiteru KIKUCHI and Yoshihiko KAWAI

### Synopsis :

Experiments have been carried out on smelting reduction of chromium ore to find out the conditions to get rapid reduction speed by 1 kg and 40 to 120 kg scale equipments. And by introducing a rate control model, reduction speed have been investigated.

The following results were obtained ;

(1) Hard agitation, high temperature, fine ore size and low (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) content slag were efficient in getting rapid reduction speed.

(2) As an ore charging method, top blowing of ore, flux and coal mixture through oxy-coal lance were most effective.

(3) By using a mixed rate control model consisting of dissolution of ore into slag phase and reaction at the interface of carbonaceous substances and (Cr) in molten slag, contributions of several conditions to reduction speed were explained.

Key words : steelmaking ; smelting reduction ; chromium ore ; reduction speed ; stainless steel ; converter.

### 1. 緒 言

転炉にクロム鉱石を直接添加して、炭材を燃料及び還元剤として利用し、送酸しながら溶融還元を行わせ、安価にステンレス粗溶湯を得るプロセスが注目され、研究開発が活発に進められている<sup>1)~14)</sup>。このプロセスの特徴は省エネルギー、省プロセスである<sup>15)</sup>。すでに実機プロセスで行われている報告もあるが<sup>16)~21)</sup>、不純物及び還元速度の点に問題点があり、工業的なプロセスの成立にはこれらが不可避の技術課題である。不純物の低減は予備処理溶銑の使用や高二次燃焼技術によって解決でき、この方面の研究も盛んに行われている。一方、難溶性のクロム鉱石の溶融還元速度は種々の要因に支配されており、それらを総合して高還元速度を達成する条件を明らかにした報告は少ない。

本研究ではクロム鉱石の高速還元条件を明らかにするため、1 kg 実験により各種因子の影響を、また 40~120 kg 実験により鉱石添加方法の影響を調べ反応速度を把握した。さらに、反応速度モデルにより各種条件での還元速度の検討を行い、スケールアップの予測も試みた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 1 kg 実験

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。アルミナ外るつば内にセットした黒鉛るつば (外径 90 mm, 内径 80 mm, 高さ 200 mm) にメタル 700 g (約 5% C) を溶解し、黒

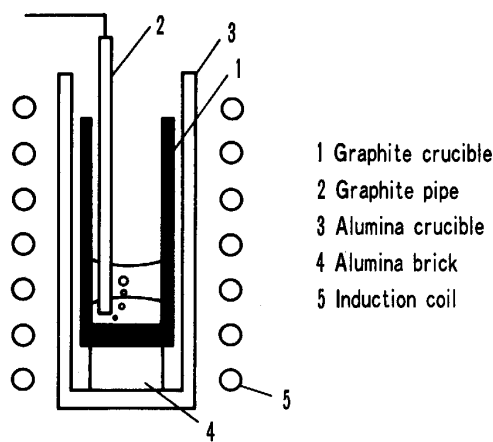


Fig. 1. Cross section of 1 kg high frequency induction furnace.

昭和 61 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 3 月 12 日受付 (Received Mar. 12, 1990)

\* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Table 1. Experimental conditions.

	1 kg experiment	40~120 kg experiment
Furnace	1 kg IF	50 kg LD, 400 kg IF
Metal	700 g	40~120 kg
Ore	5~10 g/min	5~33 kg/(min·t)
Coke, coal	1~2 g/min	8~25 kg/(min·t)
Flux	200~500 g	200~400 kg/t
O <sub>2</sub>	—	8~25 Nm <sup>3</sup> /(min·t)
Ar	0~0.5 Nl/min	1~3 Nm <sup>3</sup> /(min·t)
[C]		5~8%
[Cr]		0~18%
Temperature		1550~1700°C

Table 2. Composition of chromium ore (wt%).

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	C	P	S
45.6	25.2	13.4	10.1	2.1	0.06	0.023	0.003	0.004

鉛パイプ(外径20mm, 内径3mm)を通してArガスを流し攪拌を行った。本実験では温度, 攪拌, 鉍石粒度, スラグ組成の影響を調べた。実験条件をTable 1に示す。実験方法は, メタル上にフラックスを溶解しメタル, スラグ共所定の温度とした後クロム鉍石, コークス, フラックス等を上部より添加し, 所定時間ごとにサンプリングを行うというものである。基本的実験条件は, クロム鉍石とコークスをおおの10g/min, 1.5~2g/minで60min添加した。温度は高周波炉の出力を調整して所定温度に制御した。雰囲気は攪拌ArによるAr雰囲気中で, 圧力は大気圧である。

用いた鉍石は南アフリカ産の粉状鉍石を粉砕し, 粒度を0.15mm以下(-100mesh)にしたものである。鉍石粒度の影響を調べる実験では, 0.03~0.85mmまで粒度を変えた。鉍石の組成をTable 2に示す。フラックス成分としては試薬を用いた。

## 2.2 小型炉実験

Fig. 2に実験装置の概略を示した。用いた炉は50kg小型転炉及び400kg炉で, 内径270~400mm, 深さ600~1000mmである。400kg炉は高周波誘導加熱が可能である。耐火物はマグクロ系耐火物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10~19%, MgO=55~68%)である。炉は底吹き羽口を1~3本有するもので, 羽口よりArガスおよび粉体インジェクションを行うことができる。フィーダーはターンテーブル式の粉体供給装置でArガスにより粉体を搬送し炉内に供給した。

実験は別の高周波溶解炉において溶銑(約5% C)を溶解し, 所定量を装入後, 加炭送酸によりメタル温度を約1650°Cに上昇させ, クロム鉍石, フラックスを添加し, 所定時間ごとに測温サンプリングを行った。クロム鉍石, フラックスは1kg実験と同じものを用いた。

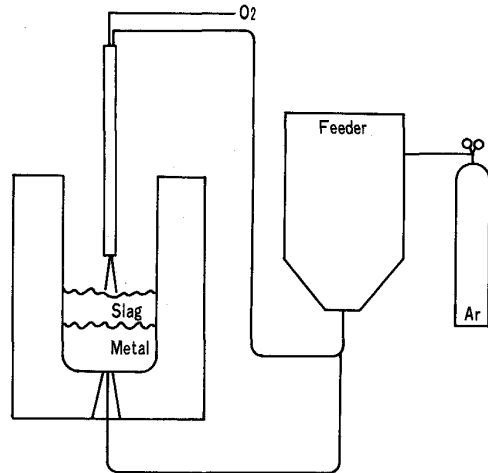


Fig. 2. Experimental apparatus for 40~120 kg scale experiments.

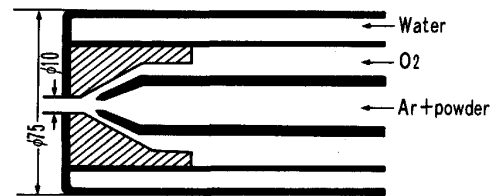


Fig. 3. Cross section of oxy-coal lance.

本実験では添加方法の還元速度への影響を調べるため, 添加方法として上置きと底吹きインジェクション及びOxy-coalランスによる上吹き添加を行った。実験条件はTable 1に示したとおりである。Oxy-coalランスはFig. 3に示す構造であり, ランスノズルからクロム鉍石, 炭材(微粉炭またはコークス), フラックスの混合粉を酸素と共に火炎を形成しつつ吹き込めるものである。

## 3. 実験結果

### 3.1 1kg 実験結果

#### (1) 還元挙動例

Fig. 4にメタル[Cr]の時間変化挙動を示す。実験条件は図中に示したとおりである。鉍石は60min添加しているが, 添加中は初期を除きほぼ一定速度で還元が進行している。また初装スラグにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOが計40%ある場合には還元が1.5~2倍遅くなっており, スラグ中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO濃度が還元速度に影響することがわかる。以下定常状態の傾きより還元速度(=d[Cr]/dt)を求めて解析に使用した。

#### (2) 温度の影響

実験温度を1550°C~1670°Cまで変えた場合の還元

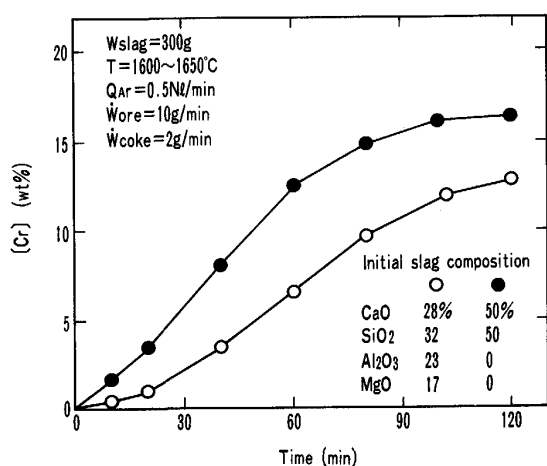


Fig. 4. Examples of reduction behavior of 1 kg scale experiments.

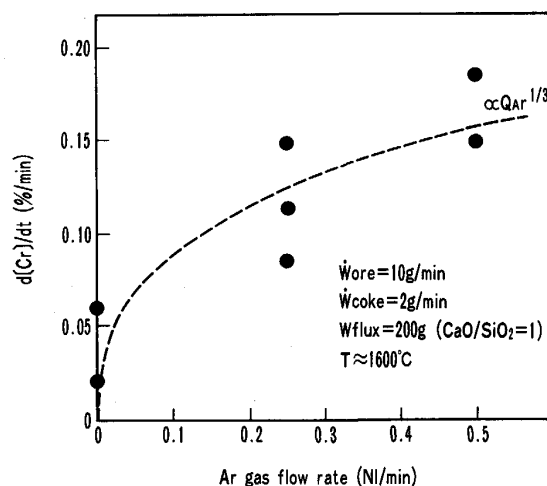


Fig. 6. Effect of the stirring of bath by Ar gas bubbling on reduction speed.

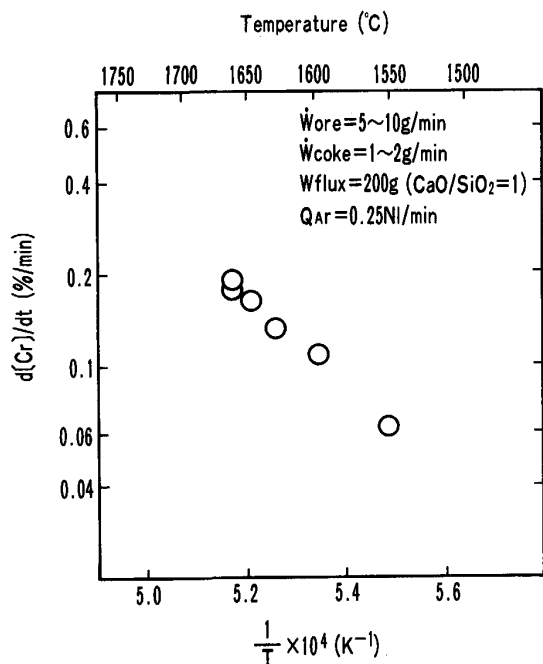


Fig. 5. Dependence of temperature on reduction speed.

速度を Fig. 5 に示す。他の実験条件は図中に示したとおりである。明らかな温度依存性が見られ、温度が 70°C 上昇すると還元速度が約 2 倍となる。データの傾きより活性化エネルギーを求めると 82 kcal/mol (344 kJ/mol) となり、桑原らの報告する<sup>22)</sup> 活性化エネルギー 70 kcal/mol (305 kJ/mol) に近い値である。

### (3) 攪拌の影響

攪拌 Ar ガス量を 0~0.5 NI/min に変化させてその効果を調べた。Fig. 6 に攪拌 Ar ガス量と還元速度の関係を示す。実験条件は図中に示した。攪拌の増大により還元速度が上昇することが明らかである。また、還元速度

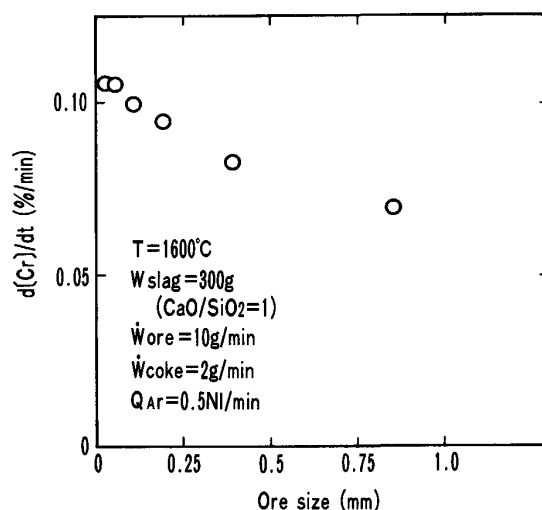


Fig. 7. Relation between ore size and reduction speed.

は攪拌ガス量のほぼ 1/3 乗に比例しており、攪拌ガス量 2 倍で還元速度は約 1.3 倍となっている。

### (4) 鉱石粒度の影響

クロム鉱石粒度を 0.03~0.85 mm まで変えた場合の鉱石粒度と還元速度の関係を Fig. 7 に示す。鉱石粒度が小さいほど還元速度は大きくなっており、還元速度に鉱石粒度が影響することがわかる。鉱石粒度が 1/3 になると還元速度を約 1.5 倍に増加させる効果があり、岸本らの 5T 炉テスト結果<sup>11)</sup> や川上らの報告<sup>14)</sup> と同様の傾向である。しかし鉱石粒度が 1/3 になると、鉱石表面積は 3 倍と計算されるが、鉱石表面積の増加よりも還元速度の増加は小さく、鉱石の分散状況、凝集等により表面積増加が必ずしも 1 対 1 で還元速度に効いていない。

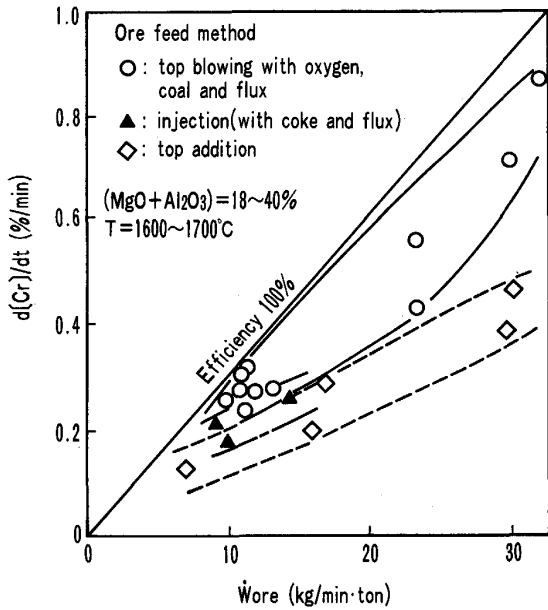


Fig. 8. Influence of ore feed method on reduction speed against ore feed speed.

3.2 小型炉実験結果

(1) 鉍石添加法の影響

小型炉では鉍石添加法の影響を調べた。1 kg 実験の結果より実験条件として、温度 1600~1700°C, (MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 18~40%, 底吹き攪拌 Ar = 1~2 Nm<sup>3</sup>/min で行った。鉍石添加速度と還元速度の関係を Fig. 8 に示す。底吹きインジェクション法は、クロム鉍石：フラックス：コークス = 10：4：2 の混合粉体をインジェクションした結果であり、上置き法より還元速度の上昇が得られている。この理由としては、メタル浴中での反応界面積増大の効果と考えられる。Oxy-coal ランスによる鉍石+フラックス+微粉炭上吹き添加は、クロム鉍石：フラックス = 10：4, 鉍石/微粉炭 = 1~7 の条件での結果であるが、底吹きインジェクション法よりもさらに大きな還元速度が得られている。これは高温火炎による鉍石の滓化促進効果及び上吹きによるスラグ中鉍石分散状況の改善効果と考えられる。竹内ら<sup>9)~11)</sup>も同様のランスを用いてテストを行い、鉍石と炭材の混合吹込みにより還元速度が上昇する報告をしている。本実験は鉍石、炭材と共にフラックスを混合して添加したところが特徴であり、竹内らと異なる点である。鉍石添加速度 30 kg/min·t では上置き法に比べ Oxy-coal ランス法は約 2 倍の還元速度が得られており、添加法が還元速度に及ぼす影響も大きいことがわかる。Fig. 9 に Oxy-coal ランスを使用した実験の還元挙動例を示す。実験条件は図中に示したとおりである。温度 1620~1650°C で 45 min で 18% [Cr] という高速還元結果が得られている。

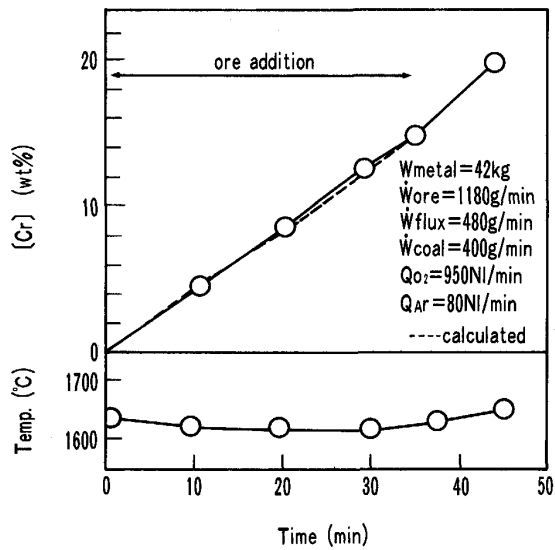


Fig. 9. Changes of [Cr] and temperature.



Photo. 1. Micro structure of smelting reduction slag.

図中点線は後述のモデル式による計算値である。

4. 考 察

1 kg 及び小型炉実験から、クロム鉍石の高速還元には、強攪拌、鉍石微粒化、高温、(MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の低いスラグ組成、Oxy-coal ランス添加法等が有効とわかった。以下にこれらの実験結果を総合して還元反応速度について考察を行った。

4.1 還元反応サイトの検討

1 kg 実験で、フラックス添加量 200 g, 攪拌 Ar = 0.25 NI/min の実験条件において、時間 60 min での還元中スラグの顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。片山らの報告<sup>23)</sup>と同じように、還元され生成したメタルがバルクスラグ中、鉍石表面、鉍石内粒界に存在している。スラグ中及び鉍石表面のメタルは、EPMA による分析によりバルクメタルと Cr 濃度が異なることから、還元生

Table 3. Reduction sites and reduction speed equations.

Reduction site	Reduction speed equation	Summerized equation
① (Cr) in molten slag-Carbonaceous materials	$K_1 \cdot S_1 \cdot (\text{Cr})$	} $\alpha(\text{Cr})$
② (Cr) in molten slag-C in metal	$K_2 \cdot S_2 \cdot (\text{Cr})$	
③ (Cr) in molten slag-CO gas	$K_3 \cdot S_3 \cdot (\text{Cr})$	
④ Ore surface-Carbonaceous materials	$K_4 \cdot S_0 \cdot \exp(-\Delta H/T)$	} $\beta \exp(-\Delta H/T)$
⑤ Ore surface-C in metal	$K_5 \cdot S_0 \cdot \exp(-\Delta H/T)$	
⑥ Ore surface-CO gas	$K_6 \cdot S_0 \cdot \exp(-\Delta H/T)$	
⑦ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ inside ore-CO gas		

$K_n$ : Apparent rate constant of reaction site  $n$  ( $n=①\sim⑥$ )     $S_n$ : Area of reaction site  $n$  ( $n=①\sim③$ )     $S_0$ : Area of ore surface  
 (Cr): Chromium content in molten slag     $T$ : Temperature of bulk slag     $\Delta H$ : Temperature dependence  
 $\alpha$ : Apparent volumetric mass transfer coefficient     $\beta$ : Apparent rate coefficient

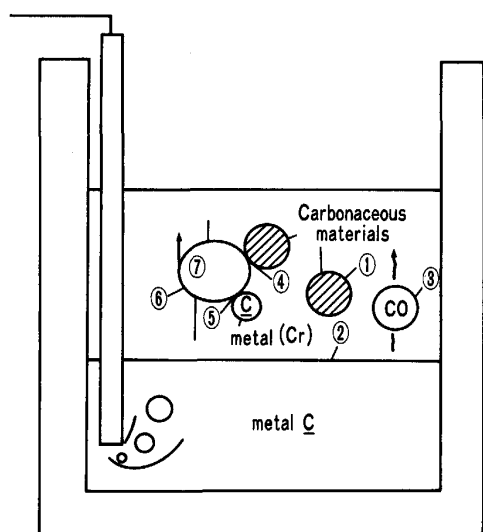


Fig. 10. Concept of reduction site.

成メタルであることを確認している。スラグ層における還元反応機構を模式的に Fig. 10 に示した。図に示すように反応サイトとしては、①炭材-スラグ界面、②メタル-スラグ界面、③CO ガス-スラグ界面、④炭材-鉱石界面、⑤メタル-鉱石界面、⑥CO ガス-鉱石界面、⑦鉱石内  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -CO ガスの7種類が考えられる。この反応サイトと、各サイトでの還元速度式を Table 3 に Fig. 10 の番号と対応させてまとめた。ここで⑦の鉱石内での反応はメタル [Cr] の上昇に寄与しないこと、及び生成メタルは片山ら<sup>23)</sup>の報告するようにはほとんど鉄でクロムの含有量は少ないことから速度式は省略した。速度式については次節で述べる。

4.2 反応速度モデルの検討

Fig. 10 に示した①~⑥の各サイトでの反応速度について考える。①~⑥は還元剤-スラグ界面の反応(①~③)と鉱石表面での反応(④~⑥)の二つに大きく分けられる。

①~③の還元剤-スラグ界面での反応については

(1)還元剤(炭材, 粒鉄, バルク鉄, CO ガス)-スラグ界面のスラグ側境膜における物質移動

(2)スラグバルク中の物質移動

(3)クロム鉱石表面での物質移動(滓化溶解)

が律速過程として考えられる。本実験では強攪拌であることから(2)は律速しないと考え(1)と(3)について検討した。

(1)の還元剤反応界面への物質移動のみが律速であるとする、(3)の鉱石の滓化溶解は律速しないので溶融スラグ中  $(\text{Cr}) \cong (\text{Cr})_{\text{sat}}$  となるはずである。森田らの平衡実験の報告<sup>25)</sup>では、 $(\text{MgO}) = 20\%$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ,  $P_{\text{O}_2} = 2.73 \times 10^{-10} \text{ atm}$  の場合、 $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 13\%$  で  $(\text{Cr}) = 1.8\%$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9\%$  で  $(\text{Cr}) = 4.0\%$  となっている。深川ら<sup>26)</sup>は、 $1650^\circ\text{C}$  で還元条件下、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20\%$  の場合、 $(\text{MgO}) = 10\%$  で  $(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 6\%$  すなわち  $(\text{Cr}) = 4\%$  と報告している。これらより、スラグ組成がほぼ同様の本実験条件では、 $(\text{Cr})_{\text{sat}} = 2\sim4\%$  と考えられる。本実験のスラグで EPMA 分析を行った結果、 $(\text{Cr}) = 0.5\sim2.0\%$  の範囲にあり、森田らや深川らの報告する値より小さく、 $(\text{Cr})$  は飽和には達していないものと考えられる。北村ら<sup>8)</sup>は  $600 \text{ kg}$  及び  $100 \text{ t}$  規模の実験で、 $(\text{MgO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = 23\sim30\%$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.2\sim1.7$  において、溶融スラグ相の  $(\text{Cr})$  は飽和していると報告しているが、データは  $(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.2\sim2.0\%$  と幅を持ち一定値ではないことから、実験条件の  $P_{\text{O}_2}$  の値にもよると思われるが、飽和に達していない場合もあるものと考えられる。さらに、本実験で得られた還元速度に鉱石粒度が影響するという実験結果を説明することができない。このように、スラグは  $(\text{Cr})$  飽和とはなっていないと考えられること、及び還元速度に鉱石粒度の影響があることから、(1)のみが律速とはいえない。

また、(3)のクロム鉱石表面での物質移動のみが律速と考えると、還元剤界面での還元は律速しないので、溶解した  $(\text{Cr})$  は還元剤により速やかに還元され、バルクスラグ中  $(\text{Cr}) \cong 0$  となるはずであるが、スラグの EPMA 分析結果ではスラグ中には  $(\text{Cr})$  が  $0.5\sim2.0\%$

存在しており(3)のみが律速ともいえない。

以上のことから①~③の還元反応は(1)または(3)のみの過程が律速ではなく、それらの混合律速になっていると思われる。①~③の還元反応の速度は、還元剤-スラグ界面での反応とクロム鉱石の滓化溶解反応及び後述する④~⑥の反応によって決まる溶融スラグ中 Cr 濃度 (Cr) を用いて

$$K_n S_n \{ (Cr) - (Cr)_e \} \dots\dots\dots (1)$$

と表せる。ここで

$K_n$ : 反応サイト  $n$  ( $n=①\sim⑥$ ) での見かけの速度定数

$S_n$ : 反応サイト  $n$  (①~③) の単位体積当たりの界面積

$S_0$ : 単位体積当たりの鉱石表面積

(Cr): 溶融スラグ中 Cr 濃度

(Cr)<sub>e</sub>: 溶融スラグ中平衡 Cr 濃度

ここで前田らの報告<sup>24)</sup>より (Cr)<sub>e</sub> = 0 とみなせるので Table 3 では  $K_n S_n (Cr)$  とし、さらに①~③の割合は実際には分離困難であるのでまとめて  $\alpha (Cr)$  とした。

④~⑥の還元反応は、鉱石表面において滓化溶解した (Cr) が還元剤との接触により還元される反応であり、反応速度を次のように考えた。鉱石中 Cr の滓化溶解による鉱石表面での (Cr) 移動量  $N_{Cr}$  は(2)式で表される。

$$N_{Cr} = K' S_0 \{ (Cr)_0 - (Cr)^* \} \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $K'$ : 物質移動係数

$S_0$ : 鉱石表面積

(Cr)<sub>0</sub>: 鉱石中 Cr 濃度

(Cr)\*: 界面 Cr 濃度

この場合の物質移動は拡散によるものであるから

$$K' \propto D_{Cr} (D_{Cr}: \text{拡散係数})$$

と考えられる。一般に拡散係数はアレニウス型の温度依存性があり  $D_{Cr} = k \exp(-\Delta H/T)$  で表される。

ここで鉱石中 Cr 濃度 (Cr)<sub>0</sub> = 30% であり、還元剤の存在する界面では前述のように (Cr)\* = (Cr)<sub>e</sub> = 0 とみなせるので、 $\{ (Cr)_0 - (Cr)^* \}$  は条件によらず一定とみなした。そして (Cr) の移動量  $N_{Cr}$  のうち一定割合が還元されると考え、鉱石表面での還元速度を Table 3 に示すように  $K_n S_0 \exp(-\Delta H/T)$  と表した。④~⑥のおの割合も①~③の場合と同様に分離は困難であるので、まとめて  $\beta \exp(-\Delta H/T)$  とした。

以上のようにクロム鉱石の還元速度は Table 3 の式で表せるので、還元剤界面での反応と鉱石表面での反応が併行して進行する、速度式(3)式

$$d[Cr]/dt = \alpha (Cr) + \beta \exp(-\Delta H/T) \dots\dots\dots (3)$$

で表される速度モデルを考えた。

### 4.3 各条件のモデルによる検討

以下にモデル式を用いて各条件の還元速度への効果について考察を行った。

攪拌、スラグ組成、鉱石添加速度・炭材添加速度が同一で  $\alpha (Cr)$ ,  $\beta$  が一定と考えられるデータで、温度の異なる3データを選び、 $d[Cr]/dt$  を式(3)で表すと、未知数  $\alpha (Cr)$ ,  $\beta$ ,  $\Delta H$  の三つに対し式が3式でき、おのをおの計算できる。この方法により  $\Delta H = 41450(K)$  と求め、解析に使用した。この  $\Delta H$  を用いて各条件で温度の異なる  $d[Cr]/dt$  のデータを連立して解くことにより  $\alpha (Cr)$ ,  $\beta$  を求めた。

(1) スラグ中 (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と  $\alpha (Cr)$ ,  $\beta \exp(-\Delta H/T)$ ,  $d[Cr]/dt$  の関係を Fig. 11 に示す。データは上置き法の結果である。 $\beta \exp(-\Delta H/T)$  項はほぼ一定であることがわかる。すなわち、この実験条件範囲では鉱石の溶解に対し (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の影響が小さいものと考えられる。 $\alpha (Cr)$  項は (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が 25% から 15% になると約 1.5 倍になっている。このことは同一実験条件で、炭材添加速度/フラックス量比 =  $6.67 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$  で一定、スラグフォーミング高さもほぼ一定とみなせたので、還元剤との界面積に関係する  $\alpha$  はほぼ一定と考えられた。従ってスラグ中 (Cr) の影響によるものと考えられる。森田ら<sup>25)</sup>の報告するスラグ中 (Cr) 濃度は、(MgO) = 20%, 1600°C, CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 の時、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 14% で (Cr) = 1.8%, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 5% で (Cr) = 3.0% と変化しており、これにほぼ対応していることから、クロム溶解度が異なることによる定常状態のスラグ中 (Cr) の違いの影響と説明できる。1 kg

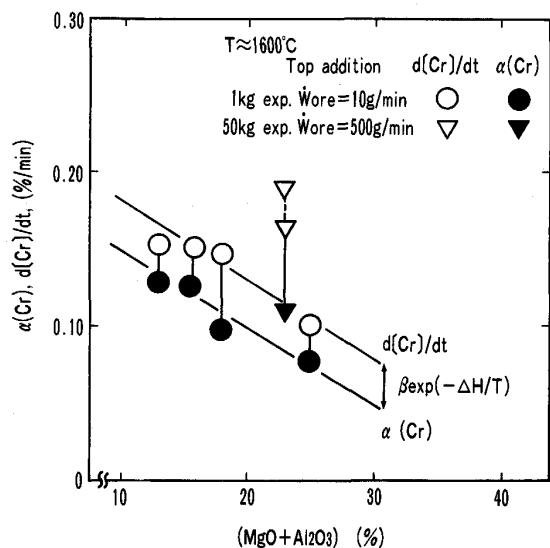


Fig. 11. Relation between (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and  $\alpha (Cr)$ ,  $d[Cr]/dt$ .

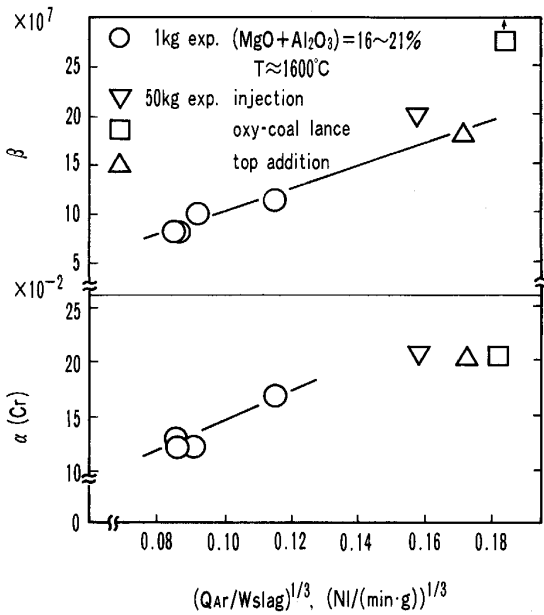


Fig. 12. Effect of agitation on  $\alpha(\text{Cr})$  and  $\beta$ .

実験と 50 kg 実験で値が異なっているが、これは攪拌の違いによるものである。

(2) 攪拌力として攪拌 Ar ガス量/スラグ量の 1/3 乗をとり、 $\alpha(\text{Cr})$ 、 $\beta$ との関係を Fig. 12 に示す。 $\alpha(\text{Cr})$ 、 $\beta$ ともに攪拌が大きくなると増大することがわかる。ここで  $\beta$  は鉱石表面積にかかわる項であるので上置き法では 1 kg~50 kg までスケールに関係なく直線上に乗っているが、底吹きインジェクション法では金属浴中の鉱石-金属界面積増加効果により、Oxy-coal ランス法では高温火炎による鉱石の滓化促進効果により大きくなっている。 $\alpha(\text{Cr})$  はスラグ中溶融クロム酸化物と還元剤の反応項であるので、攪拌が大きくなると界面積増大効果により大きくなる。

(3) 鉱石添加速度と  $d[\text{Cr}]/dt$ 、 $\alpha(\text{Cr})$ 、 $\beta_{\text{exp}}(-\Delta H/T)$  の関係を Fig. 13 に示す。Oxy-coal ランス法では鉱石添加速度が大きく、また炭材添加速度が大きいほど  $\beta_{\text{exp}}(-\Delta H/T)$  が大きくなっている。この理由としては、鉱石表面積が大きくなることと、炭材が多いほど高温火炎中の受熱による滓化促進効果が大きいためと考えられる。中西らの報告<sup>10)</sup>と同様に火炎中の鉱石の温度上昇について伝熱計算を行うと、火炎中滞在時間約 0.02 s で粒径 0.15 mm 以下の鉱石は周囲温度の 0.97 以上まで昇温することが可能である。混合炭材の酸素による一次燃焼発熱量が粉体とガス顕熱になると仮定した場合の鉱石の温度を計算すると、一例として鉱石 1780 g/min、微粉炭 800 g/min、フラックス 720 g/min では  $T=1755^\circ\text{C}$  という高温になるので、鉱石が溶解

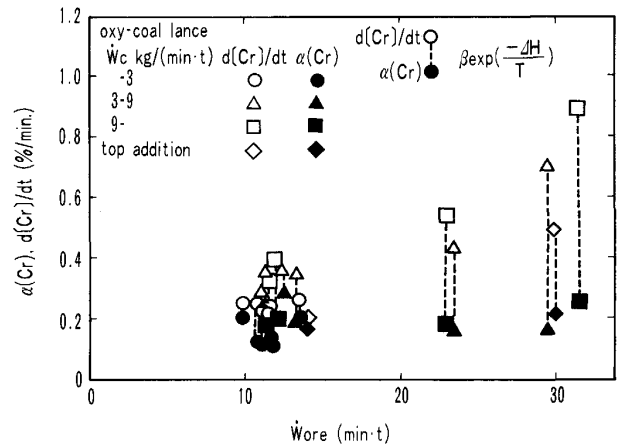


Fig. 13. Relation between ore charging speed and reduction speed.

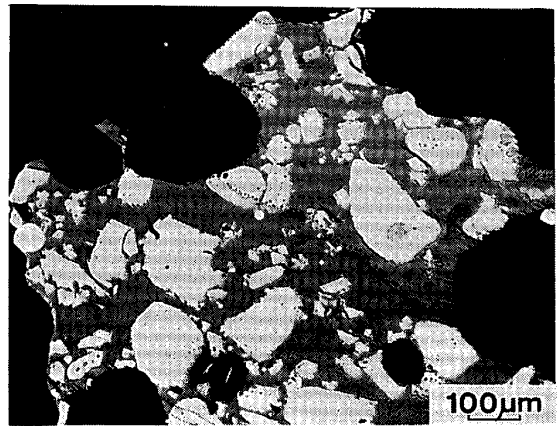


Photo. 2. Micro observation of blown powder.

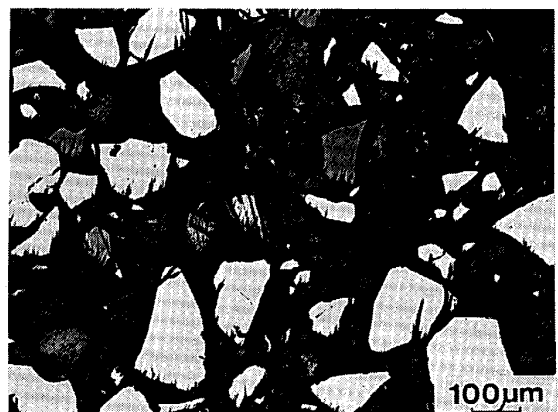


Photo. 3. Micro observation of powder before blowing.

することが十分考えられる。

上記条件において高温火炎中からサンプリングした試料の顕微鏡写真を Photo. 2 に、添加前のクロム鉱石、フラックス、微粉炭混合粉体を Photo. 3 に比較して示

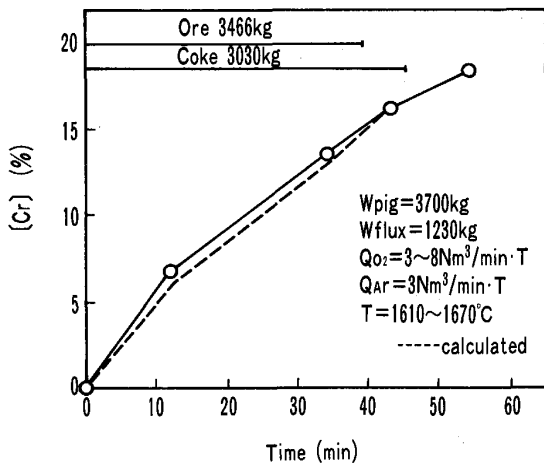


Fig. 14. Reduction behavior of 5 T scale test.

す。Photo. 2 からわかるように、高温火炎中で鉬石の周囲は熔融状態になっており、Oxy-coal ランス添加により短時間で鉬石、フラックスは昇温され熔融していると思われる。Fig. 13 で炭材量が多いほど  $\beta_{exp} (-\Delta H/T)$  が大きくなっているのは、火炎温度がより高温になり、鉬石の熔融が促進されるためと理解できる。

以上のように各条件の効果をモデルを用いて説明することができた。Oxy-coal ランスの挙動を例にとりモデルで求めた  $\alpha(\text{Cr})$ ,  $\beta_{exp} (-\Delta H/T)$  から計算される  $[\text{Cr}]$  を Fig. 9 に点線で示したが実績とよく一致している。

### 5. 5T 炉スケールアップテスト

以上示したように、クロム鉬石の還元速度に及ぼす各種条件の影響と高速化への寄与が明らかになったので、スケールアップテストとして行った 5T 転炉でのクロム鉬石還元実験結果とそのモデル解析結果を Fig. 14 に示す。鉬石、炭材は上置き添加で、実験条件は図中に示したとおりである。

55 min で 18%  $[\text{Cr}]$  という高還元速度が得られているが、これはほぼモデルの予測どおりである。

### 6. 結 言

(1) 1 kg~120 kg 規模の実験でクロム鉬石還元速度におよぼす温度、スラグ組成、鉬石粒度、攪拌、添加法等各種条件の効果を明らかにした。

(2) クロム鉬石の還元速度サイトは、還元剤-スラグ界面と、クロム鉬石表面の二つに大きく分けられる。還元剤-スラグ界面での反応については、単純に還元剤界面の物質移動あるいは鉬石の滓化溶解反応が律速と仮定

すると説明できないことから、それらの混合律速と考えられた。鉬石表面での反応は、鉬石の滓化溶解が律速と考えた。この二つの反応が併行して進むとする併進反応モデルを導入し還元速度を検討した結果、各条件による還元速度の違いを良く説明することができた。

### 文 献

- 1) 山名 寿, 片桐 望, 小山伸二, 成田貴一: 鉄と鋼, **69** (1983), S 833
- 2) 山名 寿, 佐藤哲郎, 片桐 望, 尾上俊雄, 小山伸二: 鉄と鋼, **70** (1984), S 961
- 3) 仲村秀夫, 竹内秀次, 原田信男, 桜谷敏和, 藤井徹也, 垣生泰弘: 鉄と鋼, **71** (1985), S 142
- 4) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔: 鉄と鋼, **71** (1985), S 928
- 5) 石川 稔, 加藤木健, 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行: 鉄と鋼, **71** (1985), S 929
- 6) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 加藤木健, 石川 稔: 鉄と鋼, **72** (1986), S 112
- 7) 平田 浩, 松尾充高, 片山裕之, 石川英毅, 梶岡博幸, 北村信也, 大河平和男: 鉄と鋼, **73** (1987), S 874
- 8) 北村信也, 新井貴士, 松尾充高, 佐藤宣雄, 大河平和男: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 672
- 9) 竹内秀次, 仲村秀夫, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **72** (1986), S 968
- 10) 中西恭二, 竹内秀次, 藤井徹也, 野崎 努: 学振 19 委-No. 10733 反応 631 (昭和 61 年 5 月)
- 11) 岸本康夫, 高橋幸雄, 竹内秀次, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **73** (1987), A 35
- 12) 川上正博, 鈴木啓治, 山口 行, 伊藤公允: 鉄と鋼, **73** (1987), S 873
- 13) 川上正博, 伊藤公允, 吉賀博文, 野間正泰, 奥山 優: 電気製鋼, **58** (1987), p. 4
- 14) 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 820
- 15) S. NISHIOKA, K. YAMADA, T. TAKAOKA, Y. KIKUCHI, Y. KAWAI, A. OZEKI and M. YAMAGA: Proc. The International Symposium on Metallurgical Processes of the Year 2000 and beyond, Las Vegas, Nevada (1989), p. 733 [TMS]
- 16) 岸田 達, 加藤木健, 家田幸治, 中山孝司: 鉄と鋼, **70** (1984), S 962
- 17) 佐藤宣雄, 新井貴士, 武田欣明, 青木裕幸, 平林史光: 鉄と鋼, **71** (1985), S 927
- 18) 新井貴士, 武田欣明, 新飼昭男, 岸上公久, 佐藤宣雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S 875
- 19) 馬田 一, 田岡啓造, 山田純夫, 石塚晴彦, 民田彰輝: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 135
- 20) 馬田 一, 田岡啓造, 石塚晴彦, 多田 陸, 越川隆雄, 江本寛治: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 136
- 21) 田岡啓造, 多田 陸, 野村 寛, 越川隆雄, 馬田 一: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1081
- 22) 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S 116
- 23) 片山 博, 佐藤雅幸, 徳田昌則: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1883
- 24) 前田正史, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 759
- 25) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 999
- 26) 深川 信, 下田輝久: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 262