

鉄浴式溶融還元における スラグ層の状況と酸化鉄還元反応の機構

松尾 充高*・片山 裕之*・茨城 哲治*
山内 雅夫*・金本 通隆*・小川 雄司*

The Characteristic of a Thick Slag Layer and Mechanism of
Reduction of Iron Ore in the Smelting Reduction

Michitaka MATSUO, Hiroyuki KATAYAMA, Tetsuharu IBARAKI, Masao YAMAUCHI, Michitaka KANEMOTO and Yuji OGAWA

Synopsis : It was reported that the reduction rate constant of iron ore increased with increasing of the amount of slag in the smelting reduction with a thick slag layer. However, its mechanism was not clear.

In this study, distributions of metal droplets and carbonaceous materials in the slag layer were investigated with a 100t converter and the mechanism of reduction of iron ore was discussed. The obtained results were as follows:

- (1) Considered from the distributions above, 44% of iron oxide was reduced at the metal surface in the lower 30% of the slag layer, 6% of that was reduced at the metal surface in the upper 70% of the slag layer and 50% of that was reduced at the surface of the carbonaceous materials in the slag.
- (2) For achieving high productivity keeping high post-combustion ratio, low dust formation and a stable operation without slag foaming, the following methods are useful.
 - (i) keeping a large amount of slag.
 - (ii) keeping a large amount of carbonaceous materials in the slag.
 - (iii) controlling the bottom stirring to suppress the amount of metal droplets in the upper 70% of slag layer.

Key words : smelting reduction ; iron ore ; thick slag layer.

1. 緒言

溶融還元法の一方式として多量スラグ共存型が研究されている¹⁻⁴⁾。この方式では、比較的低いスラグ中酸化鉄濃度(4~8%)で大きい反応速度が得られることに特徴がある。

著者らは先に、5 t 炉規模の転炉を用いた多量スラグ共存型の溶融還元試験を行い、種々の操業条件(炉内スラグ量、炉内炭材量、温度など)を変更した試験結果から、スラグ/鉄浴界面、スラグ中粒鉄界面、スラグ中炭材界面それぞれで起こる酸化鉄還元反応量の比率を推定した¹⁾。しかしながら、この推定では、①スラグ量、炉内炭材量と還元反応速度定数の関係を直線で外挿してメタル浴界面と炭材界面での反応量を推定、②総反応速度から上記二つのサイトでの反応を差し引いて残りをスラグ中粒鉄界面での反応量と推定しているため、必ずしも炉内での反応機構を正確に記述しているとは言えない。

その後、この方式について、日本鉄鋼連盟溶融還元研究開発委員会の要素試験の一つとして100 t 規模炉を用いた試

験が行われた²⁾。本論文では、この100 t 規模炉を用い、酸化鉄還元反応に及ぼす操業条件の影響を調べるとともに、スラグ層内の状況について各種の測定を行うことにより、それぞれの反応界面積を推定し、酸化鉄還元反応機構を検討した。

2. 試験方法

100 t 規模溶融還元試験炉の設備仕様と操業条件、使用原料の組成をTable 1 に示す。また、設備の概略とサンプリング位置をFig. 1 に示す。操業方法は前報¹⁾で示した5 t 炉の場合とほぼ同じである。

まず、炉内に溶鉄60 t を装入し、吹酸しながらフラックスおよび炭材を添加して所定量のスラグ(20~40 t)を作り、温度を約1500°Cに調整してから溶融還元試験に入る。この時のスラグ組成は、塩基度=1.1~1.4、(Al₂O₃)=10~15%、(MgO)=5~10%である。溶融還元試験では、原料(鉾石、炭材、生石灰)は炉上のホッパーから連続的に投入される。

平成8年2月13日受付 平成8年5月13日受理 (Received on Feb. 13, 1996; Accepted on May 13, 1996)

* (社)日本鉄鋼連盟溶融還元研究開発委員会実施委員会 (R&D Task Force, Committee for R&D on the New Iron Ore Smelting Reduction Process, The Japan Iron and Steel Federation, 2-2-3 Kudan-minami Chiyoda-ku Tokyo 102)

Table 1. Experimental conditions of 100t furnace.

Smelting reduction furnace	<ul style="list-style-type: none"> • Top-and-bottom blowing converter • Height ; 8,900mm • Inner diameter ; 5,400 mm 																											
Operation	<ul style="list-style-type: none"> • Amount of metal;Max. 100t • Temperature of metal ; 1500±50°C • Amount of slag ; 20-45t • Basicity of slag ; CaO/SiO₂= 1.1-1.4 • Top blowing ; O₂ =20,000 Nm³/h • Bottom bubbling ; N₂ (700-1400Nm³/h) 																											
Raw materials	<ul style="list-style-type: none"> • Iron ore (mass%) <table border="1"> <tr> <th>T. Fe</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>Size</th> </tr> <tr> <td>68.0</td> <td>0.96</td> <td>0.57</td> <td>0.15</td> <td>lump and fine</td> </tr> </table> <ul style="list-style-type: none"> • Carbonaceous materials (mass%) <table border="1"> <tr> <th></th> <th>FC</th> <th>VM</th> <th>Ash</th> <th>S</th> <th>Size</th> </tr> <tr> <td>Coke</td> <td>87.3</td> <td>0.6</td> <td>12.1</td> <td>0.36</td> <td rowspan="2">5-25mm (85mass%)</td> </tr> <tr> <td>Coal</td> <td>55.2</td> <td>36.5</td> <td>8.3</td> <td>0.70</td> </tr> </table> <ul style="list-style-type: none"> • Flux ; Lime 	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Size	68.0	0.96	0.57	0.15	lump and fine		FC	VM	Ash	S	Size	Coke	87.3	0.6	12.1	0.36	5-25mm (85mass%)	Coal	55.2	36.5	8.3	0.70
T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Size																								
68.0	0.96	0.57	0.15	lump and fine																								
	FC	VM	Ash	S	Size																							
Coke	87.3	0.6	12.1	0.36	5-25mm (85mass%)																							
Coal	55.2	36.5	8.3	0.70																								

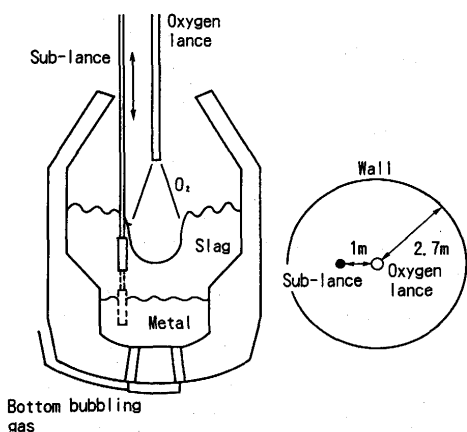


Fig. 1. Position of slag and metal sampling by sub-lance.

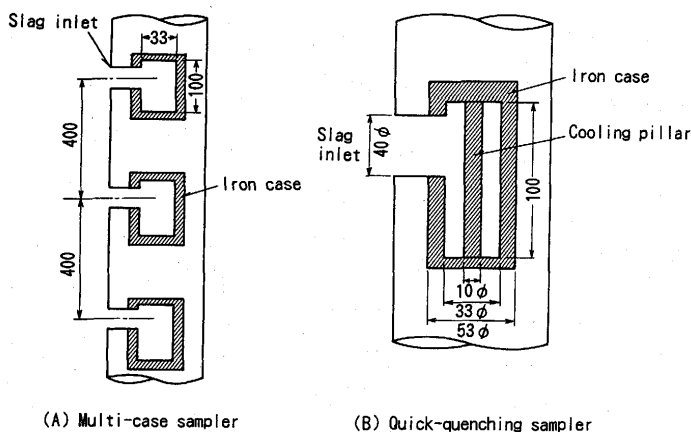


Fig. 2. Schematic drawing of samplers of slag layer.

鉍石は鉄浴温度が1500±50°Cの範囲に保たれるように投入速度を調整した。炭材は、炉内残留炭材量がほぼ一定となるように、排ガス分析値から計算した炭素バランスに基づいて添加した。また、生石灰はスラグの塩基度が1.1~1.4に保たれるように添加した。一部の試験では、Moを鉄浴中の

濃度が約0.2%になるようにトレーサーとして添加した。

スラグ層のサンプリングには、Fig. 2に示すような2種類のサンプラーを用いた。サンプラーAはスラグ層内に存在する粒鉄や炭材の量を調べるのに用いた。また、サンプラーBでは冷やし金で熔融スラグを急冷し、熔融状態でのスラグ中粒鉄のサイズを推定した。なお、サンプリングは、熔融還元試験開始15分後の定常状態で行った。

スラグ成分は蛍光X線、メタル中Cは燃焼法、Moは化学分析し、その他のメタル成分はカントバック法で分析した。

3. 試験結果

3.1 スラグ中酸化鉄の還元反応

酸化鉄の還元反応速度R(kmol-O₂/min)は、前報¹⁾で示したように(1)式に示す一次反応で表される。ここで、(m²)は幾何学的断面積である。

$$R = K \cdot A \cdot (\%T.Fe) \dots\dots\dots (1)$$

この見かけの一次の反応速度定数K(kmol-O₂/(%T.Fe)/m²/min)は、前報¹⁾で示した方法と同様に、Rを鉍石の供給速度とし、鉍石の連続投入開始約15分以降の定常状態での(T.Fe)分析値を用いて求めた。

Kはスラグ量が増えるとはほぼ直線的に増加することを前報¹⁾で示したが、本研究でもFig. 3に示すようにほぼ同一の直線関係が得られ、(2)式で近似される。

$$K = 0.031 + 0.022(Ws/A) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、Ws(ton)はスラグ重量、Ws/Aは単位幾何学的断面積当たりのスラグ重量(ton/m²)である。

3.2 スラグ層の状況

100 t 炉でのスラグ層高さは3~4mである。スラグ層は熔融スラグの他に炭材、粒鉄、気泡を含んでいる。

酸化鉄濃度の分布の測定結果をFig. 4に示す。高さ方向に

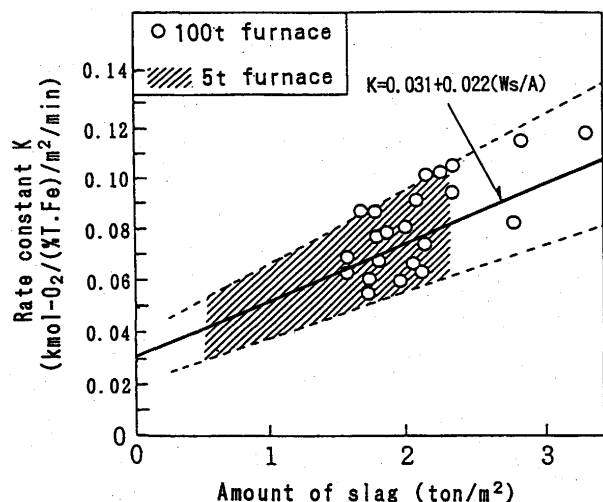


Fig. 3. Effect of slag weight on the apparent rate constant.

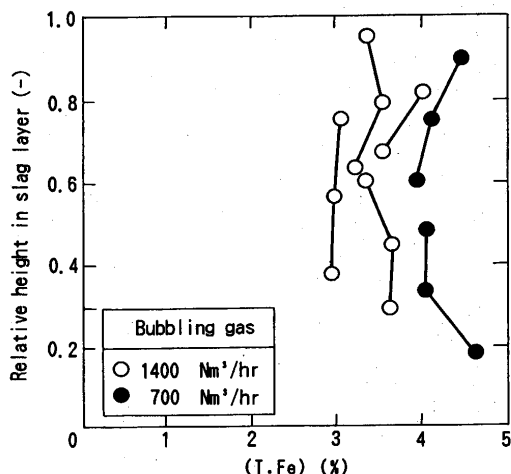


Fig. 4. Example of the distribution of (T.Fe) in slag layer.

系統的な分布は認められず、酸化鉄濃度はほぼ均一と見なすことができる。

サンプラーAで採取されたスラグ層試料中の粒鉄の量は、Fig. 5に示すように高さ方向の試料採取位置によって異なり、スラグ層の下部30vol% (スラグ層下部約1.3m以内)では60 mass%あるいはそれ以上に達する。一方、スラグ層上部70 vol%の粒鉄の量は、5~15mass%である。

粒鉄中のMo濃度； $[\%Mo]_D$ と鉄浴中のMo濃度； $[\%Mo]_B$ との比はFig. 6に示すように0.8以上(平均0.85)であった。したがって、粒鉄の80mass%以上は鉄浴から吹き上げられたものであると推定される。

急冷型サンプラーで採取した試料の断面の状況をFig. 7に示す。中央部は冷やし金である。それ以外に白く見える部分は粒鉄である。

スラグ層内粒鉄の粒度分布測定結果をFig. 8に示す。2 mm以上のものが約90mass%を占めている。

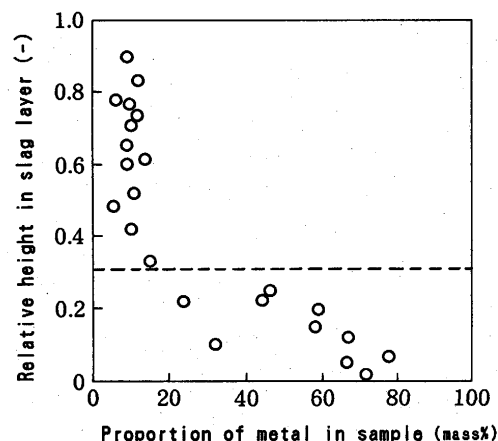


Fig. 5. Distribution of metal droplets in slag layer.

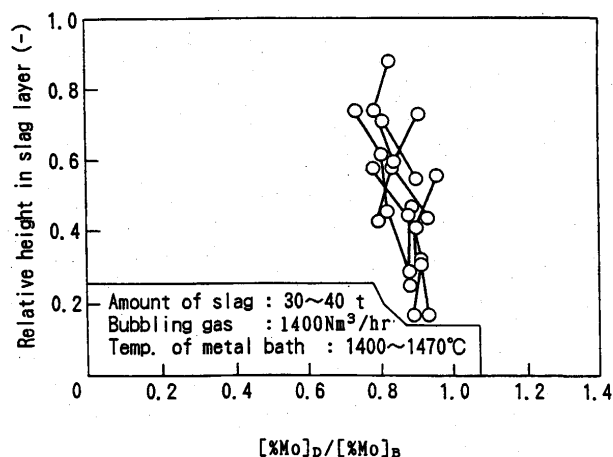


Fig. 6. Distribution of $[Mo]$ content of metal droplets in slag layer.

Fig. 9は粒鉄を粒径別にMo, C濃度について分析した結果を示す。Mo, C濃度ともに粒径が小さいほど低くなっている。一般に、凝固時に固液相が共存する場合、液体が固体相内を自由に流動できる限界固相率は0.69と言われている⁵⁾。そこで、粒鉄が液体としてスラグ中の酸化鉄と反応できるのは固相率が0.69以下であると仮定すると、Fig. 9の試料を採取した条件(1410°C)ではC濃度が0.75%以上の粒鉄がスラグ中酸化鉄と反応することになり、その粒鉄径は0.5mm以上となる。

サンプラーで測定したスラグ層内の炭材の分布をFig. 10に示す。測定位置で得られた値は、炉内に存在する炭材が均一にスラグ層内に分散して存在していたと考えた時の値の平均30%で、測定値のばらつきは大きい。採取された炉内炭材の平均粒径は3.5mmであった。片山ら⁴⁾は、底吹によるスラグの流動と炭材の浮力を考慮した計算によりスラグ層中の炭材の分布を求めており、炉の周辺ほど、またスラグ層上部側ほど炭材量が多くなるという結果を得ている。すなわち、炉の半径方向に炭材の分布があるため、サンプリ

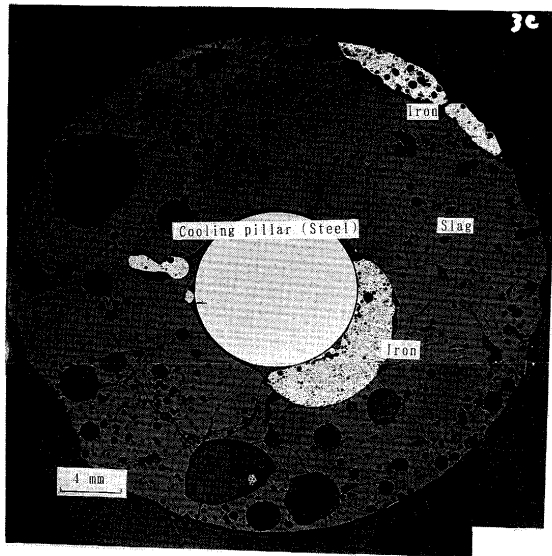


Fig. 7. Cross section of the sample of the quick-quenching sampler.

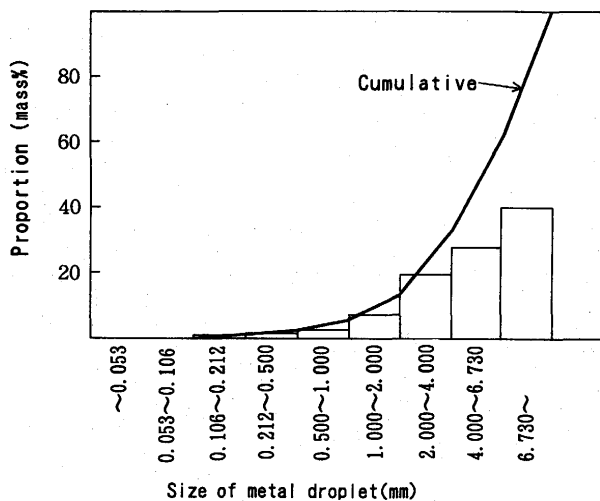


Fig. 8. Size distribution of metal droplets in slag layer.

ング位置の炭材濃度はスラグ層全体を代表していないことになる。片山らの計算では、サンプリング位置での炭材濃度はスラグ層全体の平均炭材濃度の60%となっていることから⁴⁾、スラグ層全体の平均炭材濃度は炉内に存在する炭材が均一にスラグ層に分散していたと考えた時の30%÷0.6=50%となり、炉内に存在する炭材の約50mass%がスラグ層に巻き込まれていることになる。残りはスラグ層の上に存在し、還元反応には寄与していないと推定される。

4. 考察

4.1 各サイトで起こる酸化鉄還元反応の比率

溶融還元炉内における酸化鉄還元反応の進行過程は、向井⁶⁾がレビューしているように、炭材、溶融鉄中のCによる

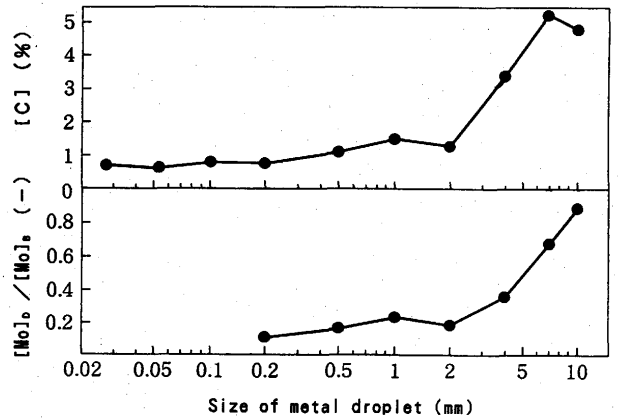


Fig. 9. Carbon and molybdenum contents in metal droplets.

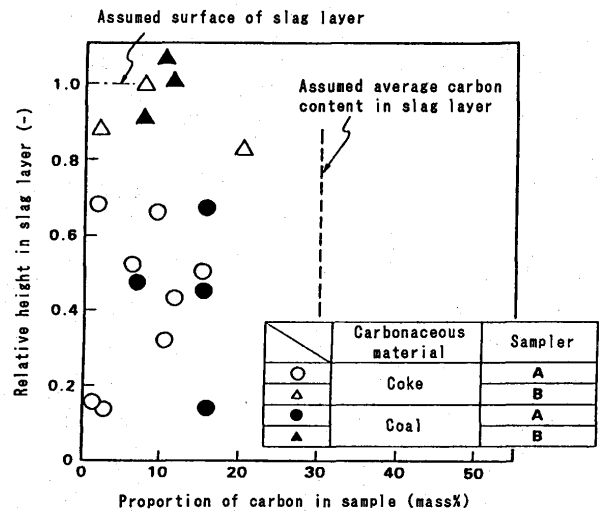


Fig. 10. Amount of carbon in sample.

直接反応やCOを介した間接反応などの逐次反応、並列反応の組み合わせとなっているが、ここでは、これらの反応が起こるサイトごとの反応比率を検討する。反応サイトとしては、(a)スラグ/鉄浴界面、(b)スラグ層中粒鉄界面、(c)スラグ層中炭材界面を考えることとした。なお、その他の反応として、スラグバルク内でのCOガスによる還元が考えられるが、スラグ中(%T.Fe)が5%程度では平衡するCO₂/CO比は高々0.03程度であり、平衡まで反応が進行したとしてもその寄与率は小さいので、ここでは無視することとした。

前報¹⁾においてはFig. 3の関係でスラグ量をゼロの状態に外挿して、鉄浴と溶融スラグの界面での還元反応量(a)を推定した。また、5 t炉で炉内炭材量を変えた試験を行って、その勾配から炭材と溶融スラグの界面での反応量(c)を推定した。そして、総括の反応量から上記(a)と(c)を差し引き、残りを粒鉄と溶融スラグの界面での反応量(b)とした。その結果、5 t炉では(a) : (b) : (c) = 8 : 1 : 1という結果が得

られた。また、100t規模炉の条件では、スラグ厚みが増加することにより(a) : (b) : (c) = 1 : 1 : 1と推定された⁹⁾。

上記の方法で求めた(a)は、スラグ量をゼロの状態に外挿することによってスラグ内での反応(b), (c)を消去して求めたものであるが、底吹攪拌した状態ではスラグ層下部での粒鉄量が増加していることから直線での外挿には問題がある。また、(b)は直接推定されたものではない。

Fruehanら⁷⁾は、上記の方法とほぼ同じような考え方であるが、(a)については、静止界面を考え、また、(c)については、炉内炭材が全てスラグ層に巻き込まれたと仮定して、著者らが以前に報告した100 t 炉のデータ⁸⁾を用いて計算し、(a) : (b) : (c) = 0.5 : 40.0 : 59.5と推定している。すなわち、静止状態でのスラグ/メタル界面での反応(a)は無視できるほど小さいということであるが、この溶融還元方式では底吹攪拌によってスラグ/鉄浴界面近傍に多量の粒鉄を含むエマルジョン層が生成していることから、この影響を考慮しなければならない。また、(c)については、炉内炭材のスラグ層中に巻き込まれている割合も考慮する必要がある。

そこでまず、粒鉄と炭材の量、サイズの測定結果に基づいて粒鉄/スラグ、炭材/スラグ界面積を推定し、報告されている還元速度定数の値を用いて還元反応量を計算する。解析の対象とした試験のデータをTable 2に示す。

スラグ層中の粒鉄の量は、Fig. 5に示した粒鉄の分布を積分することにより6.9 tと計算される。前述したように、還元反応に寄与するのは液体状態の粒鉄とすれば、粒径が0.5 mm以上の粒が還元反応に寄与したと考えられ、その総表面積はFig. 8の粒度分布より1600m²と計算される。

一方、炉内炭材存在量は15 tであったが、前述したようにその50mass%がスラグ層内に巻き込まれていたとすると、平均粒径3.5mmでは炭材/スラグ界面積は7700m²となる。

溶鉄中炭素あるいは炭材による溶融スラグ中酸化鉄の還元反応速度については向井がまとめているように多くの実

験結果が報告されている⁶⁾が、ここでは、両方の反応の比率について同一の研究者が測定している点に着目してPhilbrookら⁹⁾の値を用いることにする。Philbrookらの値は他の研究者の発表している値と比較すると平均的なものである⁶⁾。なお、Philbrookらは還元反応速度定数を酸化鉄濃度に対し両反応とも二次式で整理しており本研究での整理とは異なるため、還元速度の絶対値については誤差を含むことになるが、両反応の相対的な比については(T.Fe)によらず一定と考えられる。用いた還元速度は、1410°C、(T.Fe) = 4%において、黒鉛/スラグ間では0.0029g-FeO/cm²/min、スラグ/溶鉄間では0.014g-FeO/cm²/minである。先に求めた反応界面積とこの還元速度の値を用いて酸化鉄還元反応速度(メタル生成速度)を計算してみると、溶融スラグ/粒鉄界面では10.5t/h、溶融スラグ/炭材界面では10.4t/hとなる。

還元量の絶対値については、表面積の見積りや、先に述べた還元速度への酸化鉄濃度依存性の差などの影響も受けると考えられるが、粒鉄界面および炭材界面での反応量の割合としては、上で求めた値(すなわち、粒鉄界面が50%、炭材界面が50%)を用いて議論を進めてよいと考えられる。

鉄浴とスラグ浴との界面での還元反応については、炉断面積を考えると高々23m²であり、Fruehanら⁷⁾が指摘しているように、スラグと粒鉄や炭材との界面反応に比べると無視できるほど小さくなる。Fig. 3において、スラグ量をゼロに外挿した切片の値は、一見、スラグ/鉄浴界面での反応の寄与によるものとも考えられるが、Fig. 5から分かるように、スラグ層の下部30vol%では粒鉄が極端に増加しているため、切片の値はこれらの粒鉄との反応の寄与を含むことになり、見かけ上大きな値になっていると考えられる。

そこで、ここでは、粒鉄との反応を新たにスラグ層下部30vol%の領域での反応(a)[′]、スラグ層の上部70vol%の領域での反応(b)[′]と定義し、分離して考える。なお、本来の鉄浴とスラグとの界面反応は(a)[′]に含まれる。

標準操作条件であるスラグ量が2 ton/m²の場合、スラグ層下部30vol%の領域で起こる反応の比率(その領域での鉄浴界面、炭材界面、粒鉄界面の和)は、Fig. 3より全体の約54%となる。このうち、この領域での炭材存在量は片山らの計算結果⁴⁾ではスラグ層全体の約20mass%であることが示されているので、その炭材による還元量は全体の還元量の10%となる。従って、この場合には、(a)[′]の反応は54-10=44%、(c)は50%、(b)[′]は50-44=6%となる。

4・2 生産性向上のための適正な操業条件

溶融物の温度を一定に保つように原料を投入する本操業方法では、還元反応速度Rは熱供給によって決まる。その場合、定常状態(R一定)での(T.Fe)の値は(1)式により、K・Aに反比例する。(T.Fe)の値が高すぎると耐火物が損耗する¹⁰⁾など悪影響を及ぼすので、(T.Fe)を許容できる値(例えば5%)以下に保つことが望ましい。そのためには、熱の供給を増加させ生産性を上げようとした場合、K・Aの値をそ

Table 2. Condition for the amount of reduction in 100t furnace.

		Conditions
Slag weight		34 t
Iron	in slag	6.9 t (liquid), estimated
	Area	1600 m ² in slag, estimated
Char	in smelter	15 t in smelter
	in slag	7.5 t in slag, estimated
	Area	7700 m ² in slag, estimated
Temperature		1410°C
(T.Fe)		4.0%
Rate constants [*]	slag-iron	5.8×10 ⁻⁴
	slag-graphite	1.2×10 ⁻⁴

* $-(w/100a) \cdot d(\%FeO)/dt = k(\%FeO)^2$
 $k: g-FeO/cm^2/min/(\%FeO)^2$

れに応じて大きくする必要がある。

本報で求めた還元機構に基づき、 $K \cdot A$ の値を大きくするための方法とその時の問題点を以下に整理する。

炉の断面積を大きくすれば(a)の還元速度を大きくできる。また、底吹ガス量を増やして、スラグ層上部のメタル粒の量を増加させると、上記(b)の反応速度を増加させることができる。その場合、粒鉄と上吹酸素ジェットとの接触が増えて二次燃焼率の低下、ダスト発生量の増加を引き起こす。炭材量を増やすことは、(c)の反応速度を増加させるだけでなく、炭材の循環運動による伝熱の促進¹¹⁾などの効果もある。しかし、炭材量が増えると、スラグ中に巻き込まれていない炭材量が増加し、飛散ロスの増加や上吹による固定炭素の燃焼増加による石炭原単位の上昇¹²⁾の恐れがある。それを抑制するためには、スラグ量の増加が効果的であることが報告されている⁴⁾。

このほかに、 $K \cdot A$ に影響する操業因子としては、温度がある。しかし、耐火物損耗の増加、排ガス顕熱の増加などの悪影響があるので、温度はできるだけ低く保つ必要がある。

従って、総合的に(T.Fe)の値を過度に上げないで、生産性を向上させるには、次の方策が実用的である。

(1)十分なスラグ量を確保する。

(2)十分な炭材をスラグ中に共存させる。

(3)底吹攪拌ガス量は、スラグ層上部70vol%(上吹ジェットが侵入する領域)の粒鉄が多くなりすぎない範囲にとどめる。

5. 結言

100 t 規模試験炉で、多量スラグを利用した熔融還元における酸化鉄還元反応に及ぼす操業条件の影響および炉内のスラグ層の状況を調べた。そして、各反応サイトで起こる還元反応の比率の推定を行い、生産性を上げるために必要な操業条件を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1)スラグ中の(T.Fe)について一次速度式で整理した時の見かけの還元反応速度定数 K はスラグ量が多いほど大きく

なり、その関係は5 t規模の炉の結果とほぼ一致する。

(2)スラグ層の状況について、酸化鉄分布、粒鉄分布、粒鉄の粒度分布、粒鉄のC濃度およびトレーサーとして鉄浴に加えたMo濃度と粒度の関係、炭材分布などを調べた。

(3)上記結果を合わせて考察すると、スラグ層の下部30 vol%の領域での粒鉄表面で起こる還元反応量(a)、スラグ層上部70 vol%の領域での粒鉄表面で起こる還元反応量(b)、スラグ中に共存する炭材表面で起こる還元反応量(c)の比は、100 t 炉の標準的な条件下で44:6:50と計算される。

(4)(T.Fe)の値を過度に上げないで生産性アップに対応し、しかも二次燃焼率、ダスト発生量や耐火物損耗量などの他の特性値に悪影響を与えないためには、以下の方策が実用的である。

①十分なスラグ量を確保する。

②十分な炭材をスラグ中に共存させる。

③底吹攪拌ガス量は、スラグ層上部70 vol%(上吹酸素ジェットが侵入する領域)の粒鉄量が多くなりすぎない範囲にとどめる。

文 献

- 1) 松尾充高, 齊藤 力, 片山裕之, 平田 浩, 金本通隆, 茨城哲治: 鉄と鋼, **76** (1990), 1871.
- 2) 山内雅夫, 茨城哲治, 金本通隆, 松尾充高, 平田 浩, 稲谷稔宏: 材料とプロセス, **3** (1990), 1074.
- 3) Y.Ogawa, H.Katayama, H.Hirata and N.Tokumitsu: ISIJ International, **32** (1992), 95.
- 4) H.Katayama, T.Ibaraki, T.Ohno, M.Yamauchi, H.Hirata and T.Inomoto: ISIJ International, **33** (1993), 124.
- 5) 高橋忠義: 第110・111回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1986), 13.
- 6) 向井楠宏: 第146回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京 (1993), 125.
- 7) R.J.Fruehan: Proceeding of Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, Montreal, (1992), 233.
- 8) T.Ibaraki, M.Kanemoto, S.Ogata, H.Hirata and H.Katayama: SRNC 90, Pohang, (1990), 351.
- 9) O.Philbrook and L.D.Kirkbride: J. of Metals, **3** (1956), 351.
- 10) 阪本克彦, 金本通隆, 茨城哲治, 片山裕之, 森寺弘充, 中尾 淳: 材料とプロセス, **5** (1992), 180.
- 11) 河村隆文, 片山裕之, 佐藤健朗, 松尾充高, 平田 浩, 遠藤幸平: 鉄と鋼, **78** (1992), 367.
- 12) 松尾充高, 齊藤 力, 片山裕之, 平田 浩, 小川雄司: 鉄と鋼, **76** (1990), 1879.