粉状クロム鉱石の利用によるパイロット プラント規模での溶融還元実験

竹内 秀次*・仲村 秀夫*・桜谷 敏和*
藤井 徹也*²・野崎 努*³

Pilot Plant Experiment of Smelting Reduction Using Fine Chromium Ore

Shuji TAKEUCHI, Hideo NAKAMURA, Toshikazu SAKURAYA,
Tetsuya FUJII and Tsutomu NOZAKI

Synopsis :

Experiments of smelting reduction of chromium ore by using 5 t test converter have been made to produce chromium containing hot metal for stainless steelmaking. Special interest was focused on usage of fine chromite to the smelting process. Laboratory scale experiments have been also made with 20 kg induction furnace to clarify the mechanism of smelting behavior of fine ore. Following results were obtained :

(1) When raw chromite was injected with oxygen gas from a bottom tuyere, chromium recovery ratio of 70 ~ 93% was obtained. This high recovery ratio was caused by heating and smelting of chromite sand in the high temperature region near the tuyeres. This phenomena was simulated by dipping a sintered chromite into Fe-Cr-C melt in the induction furnace with supplying oxygen.

(2) Addition of chromite sand through a top blown "oxy-coal burner" was also tried and the same high recovery ratio was obtained. Thermal cracking of chromite sand by the oxy-coal burner was confirmed by experiments of model burner.

(3) Unsteady heat conduction analysis shows that the chromite sand can be heated up to almost the same temperature of environment during very short time (< 0.01 s).

(4) Ratio of transitory reaction rate of ascending chromite sand with Fe-C melt was studied.

Key words : smelting reduction ; chromium ore ; powder injection ; stainless steel ; heat conduction.

1. 緒 言

転炉本来の使用法以外に、溶銑予備処理(脱りん、脱硫)炉への適用¹⁾²⁾、スクラップ溶解への適用³⁾⁴⁾、石炭のガス化炉としての使用⁵⁾が報告されている。最近では転炉、特に上底吹き転炉を鉄鉱石やクロム鉱石の溶融還元炉として使用する試みが数多くなされている^{6)~9)}。

底吹き転炉(Q-BOP)や多量の酸素を炉底から供給できる上底吹き転炉(K-BOP)は、炉底羽口から溶湯中への粉体吹込み機能を持つ。溶銑への生石灰粉吹込みにより、スラグ形成が促進され精錬機能が向上すること¹⁰⁾、浮上中の生石灰粉による溶銑脱りん反応の寄与が大きいこと¹⁾が報告されており、転炉精錬反応への粉体吹込み法の優位性を示している。

上述したクロム鉱石の溶融還元製錬は、原料であるクロム鉱石の約80%が粉状鉱石として産出される¹¹⁾こ

とから、粉状クロム鉱石を直接使用できる製錬プロセスの反応容器として、粉体吹込み機能を持つ転炉を利用するのは理想的である。

溶銑中への粉状クロム鉱石吹込みによる還元挙動について、20 kgの溶銑を用いて川上ら¹²⁾が詳細な報告をしており、1680°Cで20 g/min以下の鉱石供給速度では100%の還元回収率が得られるとしている。また、粉鉱石の還元反応は、60~75% (1550, 1600°Cの場合)が吹き込まれた鉱石の浮上中に起こる(トランジトリー反応)としている。

一方、高岡ら¹³⁾は50 kg規模の小型転炉を用いてクロム鉱石の上置き法と吹込み法との比較を行い、後者の還元速度のほうが大きいことを示した。また、彼らは粉状鉱石をコークス粉と共に酸素と同時に上吹きランスから供給する実験も行っている¹⁴⁾。

本報告では、粉状鉱石を直接転炉内に供給するクロム

昭和60年4月・61年10月本会講演大会にて発表 平成2年3月20日受付 (Received Mar. 20, 1990)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

鉬石の溶融還元法に関し、鉬石の添加方法として、(1) 炉底羽口からの吹込み、(2) 炉底羽口からの酸素と同時に吹込み、(3) 微粉炭バーナーランス (後述) を介しての上方からの吹付け、の3種類について比較した5t規模のパイロットプラント実験について述べる。さらに、粉状鉬石の溶融還元挙動を明確にするために行った基礎実験にも言及する。

2. 実験方法

2.1 5t 試験転炉での実験

実験設備を Fig. 1 に示す。実験では、溶銑 4.5~5t を転炉に装入後、必要に応じて高炭素フェロクロムにより初期クロム濃度、 $[\%Cr]_0$ を調整した。溶融還元製錬開始 (クロム鉬石添加開始) の条件を得るために、塊状コークスや微粉炭を添加しつつ酸素を上吹きランス及

Fig. 1. Experimental facility of 5t test converter for smelting reduction of chromium ore.

Table 1. Chemical analysis and average diameter of raw materials.

	T. C	Ash	P	S	H ₂ O	d_p (mm)		
Coke	82.9	17.1	0.16	0.47	0.27	11~30		
	T. C	V. M.	Ash	P	S	H ₂ O	N	d_p (mm)
Fine coal	83.9	9.2	15.9	0.01	0.24	0.9	0.66	<0.07
	T. Cr	T. Fe	T. O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	d_p (mm)
Chromite sand	26.8	20.1	18.0	12.1	17.1	3.1		0.200 (Raw) 0.014 (Pulverized)
Pre-reduced ore	29.9	19.7	7.3	11.0	15.0	10.5	4.0	0.014 (Pulverized)

び炉底羽口から供給し、所定の溶湯温度と炭素濃度、 $[\%C]$ に調整した。

使用した塊状コークス、微粉炭、クロム鉬石の組成を Table 1 に示す。コークスは通常の高炉用コークス、微粉炭は無煙炭を用いた。またクロム鉬石は、フィリピン産の粉状鉬石 (クロムサンド) を原鉬のまま (平均粒径 200 μm) と粉碎したもの (平均粒径 14 μm) を用いた。溶融還元の好適条件を得るための実験では、一部南アフリカ産鉬石の予備還元ペレットの粉碎品も使用した。

クロム鉬石の炉底羽口からの供給は、4本の炉底羽口の中の1本について、Fig. 2 に示す2とおりの方法で行った。同図 (a) は、窒素ガスによってクロム鉬石粉を供給する方法であり、(b) は羽口を3重管構造とし、内側から順に、クロム鉬石+窒素ガス、酸素ガス、冷却用プロパンガスを供給する方法である。

鉬石の上方からの吹付けは、Fig. 3 に示す構造の上方からの吹付の微粉炭バーナーランスにより行った。このランスにより、クロム鉬石を微粉炭の燃焼炎中を通過して溶湯浴面上に到達させることができる。

溶融還元製錬の実験条件をまとめて Table 2 に示す。

(a) Chromite sand injection with nitrogen
(b) Chromite sand injection with nitrogen surrounded by oxygen

Fig. 2. Two types of bottom tuyere for injecting chromite sand.

Fig. 3. Structure of oxy-coal burner lance for blowing chromite sand and fine coal.

Table 2. Experimental conditions of 5t test converter.

Temperature of smelting reduction	1500~1730°C
Typical [%C] of Fe-Cr-C melts	3.0~5.5%
Feeding rate of chromite	8.0~25 kg/min
Oxygen flow rate	20~25 Nm ³ /min
Feeding rate of carbon (coke, coal) (%CaO)/(%SiO ₂)	Rate which keeps [%C] constant 0.5~1.5
Methods of chromite addition	Feeding from bottom tuyere (a) with N ₂ gas (b) with O ₂ +N ₂ gas Feeding from top lance with fine coal and O ₂

(a) Simple contact of sintered chromite sand and Fe-Cr-C melt
(b) Contact of sintered chromite sand and Fe-Cr-C melt with oxygen blowing

Fig. 4. Simulation method for smelting of chromite sand.

2.2 20 kg 高周波溶解炉での基礎実験

20 kg 規模の基礎実験では Fig. 4(a)のように、あらかじめ作製したクロム鉱石の焼結体（粉鉱石をプレス成形後、1400°Cで3h加熱焼成）を16%Cr-4.5%C、1600~1650°Cの溶湯へ5~120s浸漬した。引き上げた焼結体の表面層をEPMA観察することにより、鉱石粉の溶融状態を調べた。また、Fig. 4(b)のように同様の焼結体を中央部から酸素ガスを吹きながら6~31s浸漬し、酸素と同時に炉底羽口から吹き込まれる鉱石粉の溶融状態を再現した。この場合も、酸素の出口孔近傍の鉱石粉をEPMA観察した。

2.3 微粉炭バーナーからの吹付けモデル実験

前出の Fig. 3の上吹きランスにより、微粉炭の燃焼炎中を通過するクロム鉱石粉の溶融挙動を調査するため、同一構造の小型ランスを作製した。Table 3に示す実験条件でクロム鉱石粉を耐火物壁に向けて吹き付け、耐火物壁への付着物を回収し、光学顕微鏡により観察した。

また、W-5%Re-W-26%Re熱電対による火炎温度の

Table 3. Experimental conditions for combustion test of oxy-coal burner.

Flow rate of O ₂	2.0~3.0 Nm ³ /min
Flow rate of N ₂	0.4 Nm ³ /min
Feeding rate of fine coal	2.8~3.2 kg/min
Diameter of coal feeding nozzle	6 mm

Fig. 5. Smelting reduction condition for high recovery ratio, (%Cr₂O₃) < 3, in the case of 5t test converter.

連続測定、火炎中のガス分析も行った。

3. 実験結果

3.1 5t 転炉での溶融還元条件

5t 転炉でのクロム鉱石溶融還元に適した操作条件を得るために、まず最も還元が容易と考えられる予備還元ペレットを粉砕し、炉底羽口 (Fig. 2(a)) から供給した。本実験のような強還元性雰囲気下でのスラグ中クロムの形態は Cr²⁺ と考えられるが、本報告では便宜上金属クロムを除いたクロム分を (%Cr₂O₃) と表示した。(%Cr₂O₃) と溶湯温度、[%C] との関係を図 5 に示す。

本実験では、(%Cr₂O₃) ≤ 3 を好適還元条件と定義し、Fig. 5 では○と●で区別して示した。還元条件の良否のおよその境界を同図中に曲線で示したが、この曲線の右上領域が本実験条件下での好適還元操作条件である。

なお、以降の実験結果を表す図表で用いたデータは、すべて溶融還元時間 30 min 以上、塩基度 0.8~1.2、鉱石供給速度 20~22 kg/min の条件にあてはまるものである。

3.2 5t 転炉での炉底羽口からの鉱石吹込み実験

2重管羽口 (Fig. 2(a)) から溶湯中への鉱石粉を吹き込んだ場合のクロム還元率 ((溶湯へ移行したクロム量) × 100 / 添加したクロム量 (%)) と [%Cr]₀ との関係を

Fig. 6. Effect of chromite addition method and initial [Cr] in Fe-Cr-C melt on the degree of chromium reduction.

Fig. 6 に示す。原鉻石を用いた場合 (○印) は、 $[\text{Cr}]_0 = 0$ でも還元率は 30~50% と低い。

この時のクロム鉻石吹込み速度は、2.3 kg/min·t であり、同様の粒径の鉻石を 20 kg 小型溶解炉に 2.5~3.5 g/min·kg の速度で底吹きした川上らの結果¹²⁾ とクロム還元歩留りは同等である。

一方、粉碎鉻石を吹き込むと (Fig. 6 ●印)、低 $[\text{Cr}]_0$ の場合には 80~90% の還元率が得られた。 $[\text{Cr}]_0$ が高い場合、実験数が 1 なので断定はできないが、還元率の低下が認められる。

この実験のように 2 重管羽口を介して窒素ガスにより鉻石を供給する場合は、溶湯中を浮上する粉体は溶湯温度 ($>1550^\circ\text{C}$) まで昇温するものの、鉻石の軟化点 ($\sim 1800^\circ\text{C}$) や融点 ($2000\sim 2400^\circ\text{C}$) 以下であり、クロム鉻石の還元は固/液反応となり、その還元速度は小さく、還元率も低いと考えられる。

3.3 5t 転炉での鉻石と酸素との同時底吹き実験

Fig. 6 中の△印、▲印の実験点はそれぞれ、原鉻石、粉碎鉻石を前述の 3 重管羽口から吹き込んだものであり、粒径の影響を大きく受けず、かつ高 $[\text{Cr}]_0$ でも 70~93% の還元率が得られた。

2 重管、3 重管羽口によるクロム鉻石吹込み時の還元率を溶湯温度に対して整理し、川上らの報告¹²⁾ から読み取った実験点も加えて Fig. 7 に示す。原鉻石を用いる場合、酸素ガスと共に供給することにより、窒素ガスのみによる供給より約 30% 還元率が向上した。ただし、鉻石を酸素と共に供給する場合には、粉碎したことによる還元率向上は顕著でなかった。

酸素を吹き込む炉底羽口直上の火点温度はファイバー

Fig. 7. Effect of chromite addition method and temperature of Fe-Cr-C melt on the degree of chromium reduction.

Fig. 8. Results of smelting reduction for three blowing methods: (a) blowing with fine coal and oxygen, (b) with fine coal and less oxygen (bottom blow oxygen was increased), and (c) with oxygen and lumpy coke.

スコープと 2 色高温計により測定した結果¹⁵⁾ によれば、 $2300\sim 2400^\circ\text{C}$ であり、クロム鉻石の融点以上である。さらに、この領域には酸化反応による多量の溶融酸化鉄の存在が予想される。この領域を通過する鉻石は、それ自体が溶融しかつ酸化鉄と低融点の融体を形成する可能性がある。

3.4 5t 転炉での微粉炭バーナーによる鉻石吹付け実験

この実験時の溶湯温度と還元状態の指標である ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) との関係を図 8 に○印で示す。微粉炭バーナーを用いた本添加方法によれば、スラグ中 ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) は 1600°C 以上の溶湯温度で 3% 以下の低濃度となり、

3重管羽口による吹込みと同等の還元状態となった。

燃焼炎中を鉱石粉が通過することの重要性は、次の二つの実験で確かめられた。まず、ランスからは粉鉱石のみを供給し、微粉炭の代わりに相当量の塊状コークスを添加すると、Fig. 8の●印に示すように($\%Cr_2O_3$)が高くなり、還元が不十分になることがわかる。

次に全体の酸素供給速度は一定で、上吹き酸素流量を減少し、底吹き酸素流量を増加すると、やはり($\%Cr_2O_3$)は増加する(Fig. 8△印)。上吹き酸素流量を減少すると、微粉炭の燃焼が不完全となることにより火炎温度が低下するためと考えられる。

このように、高温の火炎中を通過してクロム鉱石を吹き付けることにより、鉱石の還元効率を向上させることが可能であり、原鉱石を粉砕せずそのまま使用できることが確かめられた。

3・5 小型溶解炉での基礎実験

Photo. 1は、クロム鉱石の焼結体をFig. 4(a)の方法で、前述の成分と温度の溶湯に60s浸漬した時の焼結体表面層のEPMA写真である。浸漬の前後で鉱石粒

自体の形状には変化は認められない。ただし、溶湯中の微量Siに起因すると思われる SiO_2 に富む溶融スラグ層が鉱石粒子間に存在し、クロム鉱石粉の外殻部が小片となってこのスラグ相に溶け込む様子が観察される。

次に、Photo. 2は焼結体の中心孔から酸素を供給しつつ溶湯中へ浸漬した時(Fig. 4(b)の方法)の表面層の観察例である。この時の酸素流量は5 l/min 、浸漬時間は31sであった。

浸漬時間が酸素供給なしの時に比べ短いにもかかわらず、鉱石粉(B点)の形状は不明瞭で丸みを帯びている。一方、スラグ相(A点)は Cr_2O_3 、 FeO 、 Al_2O_3 、 MgO からなり、一様相である。このスラグ相は、 Al_2O_3 や MgO が検出されることおよび、 FeO 、 Cr_2O_3 の濃度が鉱石中より高いことから、溶湯の酸化物とクロム鉱石自体との混合溶融物であると推定される。

3・6 微粉炭バーナーによる鉱石粉吹付けモデル実験

Photo. 3に示すように、耐火物壁への付着物にはクロム鉱石とチャー化した石炭が認められるが、鉱石の粒

	FeO	Cr O	SiO	CaO	Al O	MgO
A	16.2	36.2	tr.	tr.	29.2	16.4
B	4.5	6.7	45.1	1.3	23.8	11.8

Photo. 1. Surface part of sintered chromite sand dipped into Fe-Cr-C melt for 60 s.

	FeO	Cr O	SiO	CaO	Al O	MgO
A	22.8	39.3	tr.	tr.	21.9	13.6
B	37.6	51.3	0.3	tr.	5.3	3.3

Photo. 2. Surface part of sintered chromite sand dipped into Fe-Cr-C melt with oxygen blowing for 31 s.

Photo. 3. Observation of chromite sand blown by oxy-coal burner lance.

径は原鉬石の粒径 $200\ \mu\text{m}$ より小さい。同写真Bの中央には、約 $200\ \mu\text{m}$ の原鉬石にき裂が入り、細分化していく過程が認められる。

このモデル実験での微粉炭バーナー炎の温度は、ランス軸心上のランス出口から $1375\ \text{mm}$ 離れた位置で測定したところ、バーナー燃焼 $2\ \text{min}$ 後には 1460°C と低かったが、 $10\ \text{min}$ 後に 1700°C まで上昇した。吹付け初期に対応する付着物層の底部 (Photo. 3 のB) よりも、火炎温度が高い時期に相当する付着物層の上部Aでは、鉬石の細分化がより進んでいるのが観察される。

一方、火炎中のガス組成は採取位置による変化はあるものの、いずれの場所でも O_2 が $5\sim 32\%$ 残存していた。

以上のモデル実験と観察から、微粉炭バーナーによる吹付け時のクロム鉬石の熔融還元挙動は、次のように推定される。まず、ランスから噴出された鉬石粉は、燃焼炎中を通過する際に急激な加熱を受け、熱衝撃により小片に破壊される。しかし、火炎中での還元は起こらず、小粒径のクロム鉬石は溶湯上のスラグに達する。スラグ中に分散した小粒径のクロム鉬石の溶解は、原鉬をそのまま供給する場合よりも短時間内に完了し、スラグ/メタル界面、あるいはコークスを添加している場合にはスラグ/コークス界面で還元反応が進む。

4. 考 察

4.1 還元条件の評価

$5\ \text{t}$ 試験転炉内で実際に熔融還元反応が進んでいる条件が、平衡条件からどの程度離れているか知ることは興味深い。ステンレス鋼の優先脱炭の評価に使われている HILTY の実験式¹⁶⁾を(1)式に、学術振興会の推奨値¹⁷⁾から導出した溶湯中炭素, $[\text{C}]$, による還元平衡式を(2)

式に示す。

$$\log \frac{[\% \text{Cr}]}{[\% \text{C}]} = 8.76 - \frac{13800}{T} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\log \frac{a_{\text{Cr}}^{2/3} P_{\text{Co}}}{a_{\text{C}}} = 8.48 - \frac{13520}{T} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$[\% \text{Cr}]$ を 16% とし、以下の相互作用助係数¹⁷⁾を用いて $[\text{Cr}]$ と $[\text{C}]$ の影響のみ考慮して $[\text{C}]$ と温度の関係の求め、Fig. 5 中に破線と実線で示した。

$$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = -0.0003 \quad e_{\text{C}}^{\text{Cr}} = 0.023$$

$$e_{\text{Cr}}^{\text{C}} = -0.114 \quad e_{\text{C}}^{\text{C}} = 0.243 \quad \dots\dots\dots (3)$$

本実験で、好適還元条件の指標とした $(\% \text{Cr}_2\text{O}_3) = 3$ の境界は、上で求めたいずれの式の曲線よりも高 $[\% \text{C}]$ でかつ高温の領域である。したがって、 $(\% \text{Cr}_2\text{O}_3) > 3$ の場合であっても熔融還元時間を長くすれば、 $(\% \text{Cr}_2\text{O}_3) < 3$ に移行するはずである。

4.2 高温領域を通過する鉬石粉の温度上昇

本節では、クロム鉬石粉が短時間内に加熱され、熔融する可能性があるか伝熱計算により確かめる。大量で等温の流体中に置かれた固体球の、表面からの非定常伝熱について考える。簡単のために流体側の伝熱抵抗は無視できるとし、初期温度 T_0 ($^\circ\text{C}$) であった固体球が、 $t \geq 0$ で表面温度が流体温度 T_1 ($^\circ\text{C}$) と等しく、一定に保たれる場合について考える。

球座標における非定常伝熱の基本式(4)式を、上述の初期条件・境界条件の下で解くと(5)式が得られる¹⁸⁾。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{T - T_1}{T_1 - T_0} = \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left(-\frac{\alpha n^2 \pi^2}{R^2} t \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 α は固体球の熱拡散率 (m^2/s)、 R は固体球の半径 (m) である。固体球内の平均温度、 T_{av} ($^\circ\text{C}$)、は近似的に(7)式で与えられる¹⁹⁾。

$$\frac{T_0 - T_{av}}{T_0 - T_1} \approx [1 - \exp(-\pi^2 \tau)]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $\tau = \alpha t / R^2$ (無次元時間) である。以下の計算では、クロム鉬石粉体の α のデータがないので、クロマイト砂鋳型の見掛けの α と空隙率 ε との関係のグラフ²⁰⁾ から、 ε を 0 に外挿した時の $\alpha = 8.1 \times 10^{-7}$ (m^2/s) と、その $1/10$ の値を用いた。 R は 100×10^{-6} と 200×10^{-6} (m) について計算した。計算結果を Fig. 9 に示す。実験に使用した鉬石の平均粒径である $R = 100 \times 10^{-6}$ (m) の場合には、 $t = 0.01$ (s) の短時間であっても、 α の値により、 T_1 の 100% あるいは 82%

まで加熱されることがわかる。したがって、火点あるいは燃焼火炎の高温領域中を通過するクロム鉱石粉は、瞬時に周囲温度とほぼ等しくなることが確認された。

4.3 吹き込まれた鉱石の浮上中の還元

本節では 3.3 節に述べた 3 重管羽口からの吹き込み法について、特に浮上中の還元に着目して考察する。溶融還元製錬中のスラグ中 ($\%Cr_2O_3$) の増減は、操業条件により以下の三つの場合に分けて考えられる。

(1) 酸素供給も鉱石吹き込みも停止し、窒素ガスで攪拌のみしている場合：

$$\frac{W_s}{100} \cdot \frac{d(\%Cr_2O_3)}{dt} = -N_p \quad \text{.....(7)}$$

(2) 鉱石吹き込みは停止し、酸素供給を行っている場合：

$$\frac{W_s}{100} \cdot \frac{d(\%Cr_2O_3)}{dt} = N_O - N_p \quad \text{.....(8)}$$

Fig. 9. Calculation results of increase of average temperature of chromite sand by unsteady heat conduction analysis.

(3) 鉱石吹き込みも酸素供給も行っている場合：

$$\frac{W_s}{100} \cdot \frac{d(\%Cr_2O_3)}{dt} = \dot{W}_{ore} \frac{(\%Cr_2O_3)_{ore}}{100} + N_O - N_p - N_t \quad \text{.....(9)}$$

ここで、 W_s はスラグ重量 (kg) であり時間と共に増加するが、ここでは計算区間の初期スラグ量を添加物の物質収支から推定し、同区間では一定とした。また、 t は時間 (min)、 N_t は浮上中の鉱石粉と溶湯中 [C] との還元反応 (トランジトリー反応) による ($\%Cr_2O_3$) 減少速度 (kg/min)、 N_p はそれ以外の場所での還元反応による ($\%Cr_2O_3$) 減少速度 (kg/min)、 N_O は酸素によって再酸化する ($\%Cr_2O_3$) の生成速度 (kg/min) である。本実験では炭材としてコークス塊も併用しているため、 N_p は通常のスラグ/メタル界面以外に、藤田ら⁶⁾が提案しているようなスラグ中のコークス表面での反応も含まれる。一方、 $\dot{W}_{ore}$ はクロム鉱石の供給速度 (kg/min)、 $(\%Cr_2O_3)_{ore}$ は鉱石中の ($\%Cr_2O_3$) であり本実験では

Table 4. Estimation of ratio of transitory reaction rate when chromite sand is injected through bottom tuyeres with oxygen gas.

Feeding rate of Cr_2O_3 in chromite (kg/min)	N_p (kg/min)	N_O (kg/min)	N_t (kg/min)	Ratio of transitory reaction rate $N_t/(N_p + N_t) \times 100(\%)$
Raw ore				
6.24	2.37	1.17	3.32	58
6.00	3.80	1.29	5.47	59
Pulverized ore				
7.80	2.01	1.07	6.39	76
4.56	2.32	0.93	2.87	55

N_p : Reduction rate at slag/metal and slag/coke interface

N_t : Reduction rate at chromite (ascending in metal)/metal interface

N_O : Re-oxidation rate of [C] by O_2

Fig. 10. Typical operational result of smelting reduction of chromium ore (raw chromite, diameter = 200 mm) injected through bottom tuyere with oxygen.

39% である。

3 重管羽口を用いて、酸素と共にクロム鉱石粉の原鉱石を供給した場合の代表的な ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) 推移を、それぞれ Fig. 10 に示す。図中に示した Case 1, 2, 3 は上述の (1)~(3) に反応する。それぞれの場合の ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) の増減速度から、(7)~(9) 式を用いて N_p , N_o , N_i を算出した。粉碎鉱石を用いた同様の実験についての算出値とともに結果を Table 4 に示す。

原鉱石を吹き込んだ場合は、浮上中の反応とそれ以外の場所での反応の寄与率は、前者が約 60%, 後者が約 40% である。また、粉碎された鉱石を吹き込んだ場合には、前者が 55~76% となり、いずれも浮上中の反応の寄与が大きいことが明らかとなった。

5. 結 言

転炉内でのクロム鉱石の溶融還元によるステンレス鋼の母溶湯溶製について、主に 5 t 転炉を用い、特に粉状鉱石の使用に焦点を絞り実験と考察を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 窒素ガスによる原鉱石の炉底羽口からの吹込みでは、還元回収率は 30~50% と低い。

(2) 酸素と共に鉱石を底吹きすると原鉱石のままで 70~93% の高還元回収率が得られた。これは、羽口直上の高温火点部を鉱石粉が通過する際に、加熱溶融するためであり、基礎実験で確認できた。

(3) 微粉炭バーナーを用いて鉱石粉を溶湯の上方から吹き付けると、上記(2)と同等の還元率が得られた。高温火炎中を通過することにより、鉱石粉は熱衝撃で細分化することがモデル実験により確かめられた。

(4) 球体表面から内面への非定常伝熱計算から、羽口直上の火点領域や微粉炭バーナーの火炎中をクロム鉱石粉が通過する際に、鉱石粉の温度は周囲の温度近くまで短時間で上昇することが確認された。

(5) 3 重管羽口からの吹込み時の還元速度の解析から、本実験条件下では浮上中に 55~76% が還元されることが明らかになった。

文 献

- 1) 拜田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦, 数土文夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1744
- 2) 塩飽 潔, 川崎正蔵, 神森章光, 青木松秀, 羽鹿公則: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 991
- 3) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔, 石田博章, 岡村祥三: 鉄と鋼, **73** (1987), A39
- 4) 岸本康夫, 高橋幸雄, 竹内秀次, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **73** (1987), A35
- 5) 田上豊助, 岡村祥三, 末安正信, 福田充一郎, 古城 栄, 岡根幸司: 鉄と鋼, **68** (1982), S76
- 6) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 齊藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 7) 仲村秀夫, 竹内秀次, 原田信男, 桜谷敏和, 藤井徹也, 恒生泰弘: 鉄と鋼, **71** (1985), S142
- 8) 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
- 9) 山名 寿, 佐藤哲郎, 片桐 望, 尾上俊雄, 小山伸二: 鉄と鋼, **70** (1984), S961
- 10) 永井 潤, 山本武美, 武 英雄, 大石 泉, 大森 尚, 飯田義治: 川崎製鉄技報, **15** (1983), p. 106
- 11) 第 3 版鉄鋼便覧第 II 巻 (日本鉄鋼協会編) (1981) [丸善]
- 12) 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 820
- 13) 高岡利夫, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **72** (1986), S111
- 14) 高岡利夫, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **72** (1986), S969
- 15) 江見俊彦, 桜谷敏和, 仲村秀夫, 原田信男, 藤井徹也, 渡辺誠治, 恒生泰弘: 学振 19 委-No. 10621 (昭和 60 年 2 月)
- 16) D. C. HILTY, H. P. BOSSBACH and W. CRAFTS: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), p. 116
- 17) 日本学術振興会製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968)
- 18) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids (1946) [Oxford Univ. Press]
- 19) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1970) [丸善]
- 20) 鋳物便覧 (日本鋳物協会編) (1986) [丸善]