

討5 SL/RNプロセスによるダスト還元ペレットの製造

鋼管鉱業(株) 還元鉄部 ○ハ浪一温 山本亮二 塩原勝明 萩原恵一
日本鋼管(株) 福山研究所 山岡洋次郎 長野誠規

1. 緒言

日本鋼管福山製鉄所におけるSL/RN還元ペレットプラント(年間生産量35万丁)は、高炉ダスト、転炉ダストをはじめとする各種ダストの有効利用を目的として、1974年11月に設置されたもので、その成品は高炉装入物として使用され、高炉燃料比の低下に寄与してきた。最近では、更に経済性を高めるために、ロータリーキルン(R.K.)内に脱硫剤を添加して積極的に脱硫を行なわせ、得られた低硫黄還元ペレットをスクラップの代替物として転炉で使用することを試みている。本報では、まずプラントの設備、操業概要を紹介し、キルンリングの生成、還元、脱亜鉛などの操業上の基本問題について説明した後、転炉用脱硫ペレットの製造について触れることにする。

2. 設備、操業概要

図-1に本プラントのフローシートを示す。また表-1に主要設備とその操業条件の概要を示す。

本プラントの特徴は800～850℃のR.K.排ガスをアフターバーナーにおいて空気によって未燃ガス及び炭素を燃焼させて約1050℃に加熱し、これをプレヒーター(P.H.)に導入することによって、生ペレット中の炭素を積極的に消費させ還元を進行させると共に、強度の高い硬化ペレットを製造することにある。R.K.内の温度は長手方向に設置された7個のエアチューブからの送風空気量を制御することによって、給鉱部800～850℃、排鉱部1000℃、最高温度1150℃程度に制御される。

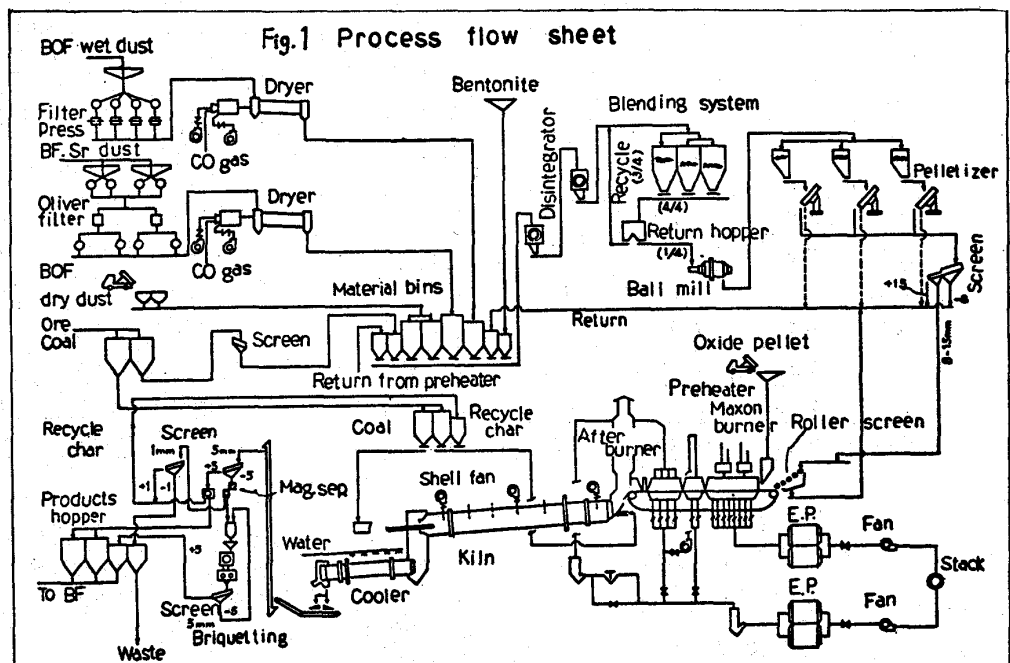


表-1 主要設備の概要

設備名	設備諸元	操業諸元
造粒機	6.4 ^φ ディスク型ペライザー×3台	回転数 5~9 rpm ペレット平均粒径 11~12 mm
プレヒーター	チェーン式グレートプレヒーター×1台 4.76 ^m ×61.7 ^m , 有効面積 250 m ² 乾燥, 予熱, 硬化 3室構造	層厚 10 cm, 移動速度 0.8~0.9 m/min ガス温度 { 乾燥 200℃, 予熱 400℃ 硬化 1050℃
ロータリーキルン	内径 6 ^φ m × 70 ^L m × 1台 レンガ厚 250 mm, 傾斜角 3/100° シェルファン 16000 Nm ² /h × 7台 2点支持	回転数 0.6~0.8 rpm 粒子滞留時間 8~10 h ガス温度 { 給鉱部 800~850℃ 排鉱部 1000℃
ロータリークーラー	内径 3.6 ^φ m × 50 ^L m × 1台 全長の2/3間接冷却, 1/3直接冷却 傾斜角 3/100°, 2点支持	回転数 0.8~2.4 rpm 排鉱部ペレット温度 100℃

表-2にペレットの平均的組成を示す。また表-3に最近の操業実績を示す。生ペレットには各種ダストの他に、15%程度の鉄鉱石及び0.5%のベントナイトが添加され、その炭素分は6~7%に管理される。還元用外装炭材としての必須条件は、1)粘結性がないこと(C.B.I. 1.5以下)、2)灰の融点が高いこと(1300℃以上)の2点である。本プラントでは、Grose Valley炭を主還元剤としてR.K.給鉱部から装入し、太平洋炭を補助還元剤としてR.K.排鉱部から装入している。約1000℃の高温で排出された還元ペレットはチャーと共にロータリークーラに装入される。クーラーの前部2/3は外部スプレーによる間接冷却、後部1/3は極く少量の内部スプレーによる直接冷却になっている。クーラーの後端は60mmのトロンメルで、ここで塊を除去した後、25mm、5mmスクリーンを経由して磁選分離され、+5mmの還元ペレットは成品となり、-5mmは再度磁選機で分離され、品位を高めてからブリケットされる。非磁着物は1mmスクリーンで篩分けられ、+1mmはリサイクルチャーとしてR.K.で再使用され、-1mmは焼結用燃料として使用される。

表-2 ペレットの平均化学組成

成分 (%)	生ペレット	硬化ペレット	成品ペレット	
			通常時	ドロマイト外装時
T.Fe	54.5	58.2	77.3	76.6
FeO	14.7	25.3	1.9	3.0
M.Fe	1.6	0.8	75.8	74.3
SiO ₂	4.7	5.0	6.7	6.6
CaO	3.0	3.2	4.2	4.2
Al ₂ O ₃	2.1	2.2	3.0	2.9
MgO	0.8	0.9	1.1	1.1
S	0.21	0.17	0.16	0.025
C	6.0~6.5	1.8~3.0	0.20	0.20
Zn	0.39	0.48	0.18	0.15

表-3 最近の操業実績(3ヶ月平均)

		通常時	ドロマイト外装時
日産 (T/day)	+5mm	690	680
	-5mm	13	8
稼働率 (%)		90	92
原料中 C (%)		6~6.5	6~6.5
原料中 Fe (%)		54.5	54.5
石炭比 (kg/t-成)		380	388
金属化率 (%)		98	97
脱重鉛率 (%)		70	75
脱硫率 (%)		50	92
圧潰強度 (kg/p)		100	70
ドロマイト外装率 (%)		—	3~4

3. キルンリングの生成機構

酸化ペレットを還元する場合 Magnetite → Wustite の段階で強度が最低となることは良く知られている。本プラントでは Wustite をかなり含む強度の高い硬化ペレットを得ることができるため、このような還元粉化に基づくキルンリングの生成は元々少ないのが特徴であるが、皆無と言う訳ではない。

定期修理時の観察によると、一般に No.3~4 A.T. (還元率 30~35% で Wustite が最大となる領域) 付近でリングの生成が認められ、上記の還元粉化がリング生成の第1原因であると考へら

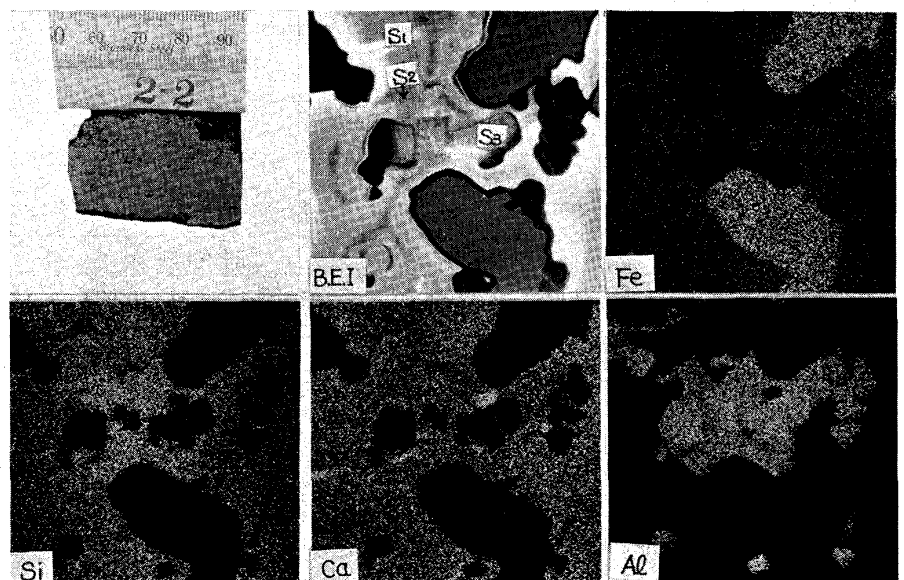


写真-1 キルンリングの外観と組織

(Si: Fayalite, S₂: Anorthite, S₃: Hercynite)

れる。X線回折, XMA, 顕微鏡観察によると, このリングは金属鉄あるいは Wustite が Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) Anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 及び Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) などのスラグ鉱物を介して結合された組織になっている。(但し, これらのスラグ鉱物においては FeO と CaO (一部 MgO) は相互置換している)。これらのスラグ鉱物は, 操業中溶融あるいは半溶融の状態 で存在していた Olivine が冷却過程で晶出したものと推定される。従って, この Olivine 系融体あるいは半融体 (最低融点 1090°C) は粉化粒子同志の結合剤として恰好の役目を果たすことになり, リング生成の第2の基本原因と考えられる。

以上の如く, リング生成の基本原因は, 還元および転動により生じたペレット粉が FeO と脈石の反応生成物である Olivine 系(半)融体によって結合することと考えられる。(写真-1参照)

4. 還元, 脱亜鉛, 脱硫の実態

通常操業時に P.H. 及び R.K. の長手方向のサンプルリング孔からペレットを採取し, その性状を調査した結果を図-2 (実線) に示す。

まず, P.H. で内装炭素のガス化が生じ, これに伴って酸化鉄の還元 (約10%), 脱硫 (30~40%) が生じるが, 亜鉛は逆に増加する。これは P.H. での予熱に使用しているガス中の亜鉛 ($\text{Zn(g)}, \text{ZnO}$) が ZnO としてペレット表面に付着するためである。即ち, P.H. ではペレットの内, 外部でガスの酸化度が大変に異なると考えられ, 上記の現象は Zn(g) の酸化反応において, ZnO の核生成が固体表面で生ずるという事実を考慮するとよりはっきりと理解できる。圧潰強度はこの過程で約30kg程度まで上昇する。温度及び酸素濃度を現在の値 (1050°C , $\text{O}_2\% \approx 0$) 以上にすると, ペレット同志の焼結の危険性が極めて高くなる。

R.K. 内での内装炭素のガス化は No. 2 A.T. 付近から活発化し, これに伴って金属化が急激に進行するが, 内装炭素の消費後も外装炭素によって還元は進行する。脱亜鉛は内, 外装炭のガス化にほぼ比例しており, R.K. 後半の高温領域で急速に活発化する。脱硫は主として R.K. 前半で生じ, 後半では外装炭中有機硫黄のガス化に基づく硫黄分圧の増加と金属鉄の増加により, 多少加硫される傾向が見られる。圧潰強度は金属鉄の増加と共に上昇している。

5. 転炉用脱硫ペレットの製造

5.1. R.K. 内での脱硫機構

R.K. 内でのペレットの脱, 加硫現象は, 主として内, 外装炭中の有機硫黄のガス化によって生じた硫黄ガス化物と酸化鉄, 金属鉄間の反応によるものである。Neuhaus¹⁾の方法を用いて計算すると, R.K. 内の硫黄ガス化物, 即ち硫黄のキャリアーガスは主として COS であると推定される。硫化反応生成物を FeS とすると, R.K. 内の脱, 加硫反応は主として次式で表わされることになる。

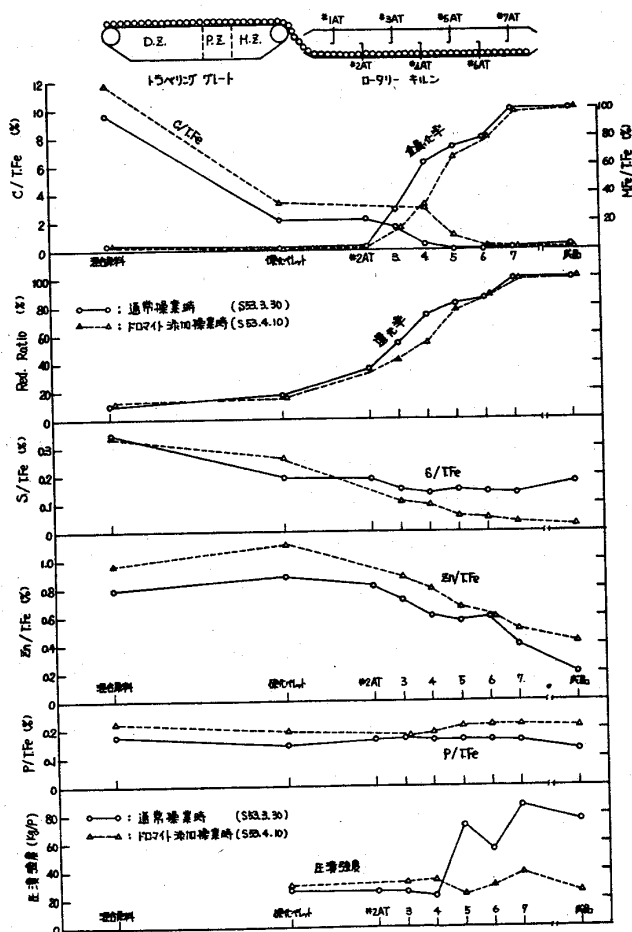
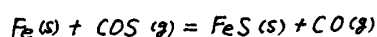


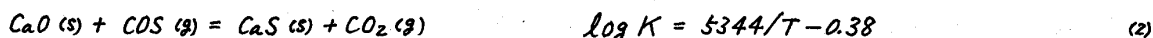
図-2 通常操業時とFD27付赤田操業時における製鉄用ペレットの分析結果

$$\log K = 3082/T + 1.32$$

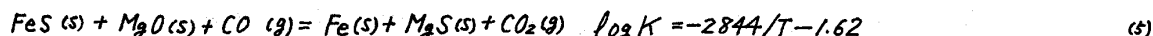
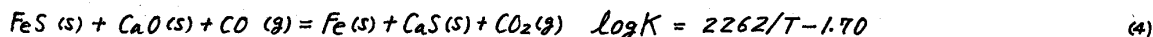
(1)

(4) 式の反応の他に, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeS}$, $\text{FeO} \rightarrow \text{FeS}$ の反応も熱力学的に可能であるが, R.K. のかなり前半からレット外周に金属鉄が生ずることを考慮すると, これらの反応は無視できると思われる。

石灰石やドロマイト外装による R.K. 内での脱硫反応は次式で表わされる。



(1) ~ (3) 式を組合せると以下の式が得られる。



(4), (5) 式から求めた $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ の平衡値と, Boudouard 反応から求めたそれを図-3 に示した。斜線で示した曲線は R.K. 内の実際の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ の推定値である。この図から CaO は脱硫剤として極めて有効であるが, MgO は通常操業条件 (R.K. 内温度 1200℃ 以下) ではほとんど効果がないことがわかる。

また, 脱硫剤の添加は, 以下に説明するよう, 脱硫以外に脱亜鉛にも関係している。即ち, R.K. 内における脱亜鉛反応は主として次の 2 つの式で表わされると考えられる。



$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 0.35 \text{ atm}$ で, かつ Boudouard 反応の平衡が成立していると仮定して, これらの反応から求めた P_{Zn} の値を図-4 に示した。斜線は図-3 の実際の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ の推定値を用いて計算したものであり, $P_{\text{Zn}}^{\text{Est}}$ は通常操業時の亜鉛分圧の推定値である。この図から, ZnO は容易に還元されるが, ZnS は硫黄分圧が高い時には極めて還元されにくく, たとえ R.K. 後半で還元されても前半で逆

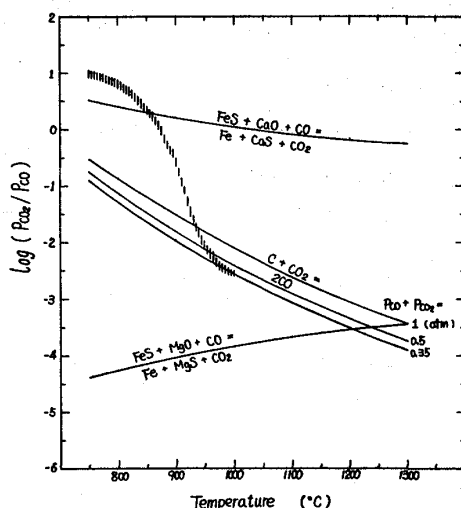


Fig. 3 Stability of FeS under the existence of CaO, MgO in the rotary kiln.

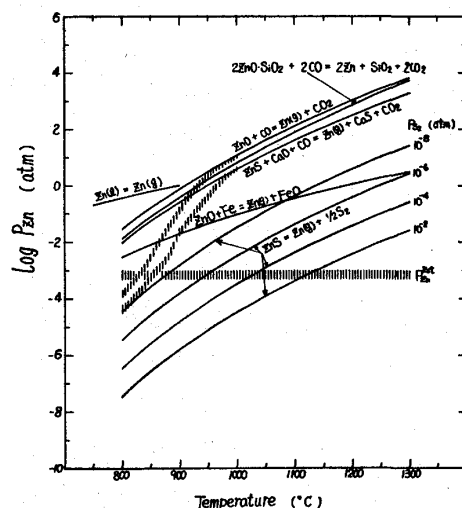


Fig. 4 Stability of various zinc compounds in the rotary kiln. ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 0.35 \text{ atm}$)

反応が生じるため, R.K. 内で亜鉛が循環する可能性があることがわかる。(図-2 参照)。このことから, 脱硫剤の添加による硫黄分圧の低下は, 脱亜鉛の促進 (ZnS の還元促進, 亜鉛循環の防止) にも効果があることが推定され, 実際, 室内実験及び実操業でも確認している。

5.2. ドロマイト外装操業結果

表-3 に脱硫剤としてドロマイトを外装 (外装率 3~4%, -10 mm) した場合の操業結果を示す。また図-2 にその時の実態調査結果を示す。石灰石とドロマイトでは脱硫効果にあまり差がないことが判明しているが²⁾、キルンリング生成防止には MgO が有効であること (Olivine の融点上昇) から, 現時点ではドロマイトを使用している。これらの結果からドロマイトによる脱硫効果は明らかであり, ガストを原料とした製鋼用還元鉄の製造が可能となった。図-2 におけるドロマイト外装時の脱亜鉛率及び強度の低下は, 原料中亜鉛の増加及び R.K. 内温度の低下によるものであり, 上記説明と矛盾するものではない。

参考文献 1) H. Neuhaus, et al.; Arch. Eisenhüttenwes. 37(1966) 1-11. 2) H. Rausch, et al.; Arch. Eisenhüttenwes. 46(1975) 623-628.