

論 文

溶鉄中の炭素による底吹きクロム鉱石の
溶融還元機構川上正博*・北島要春*²・橋本 薫*³・伊藤公允*Kinetic Study on the Smelting Reduction of Bottom-injected
Chromite Ore Powder by Dissolved Carbon in Iron Melt

Masahiro KAWAKAMI, Youharu KITAJIMA, Kaoru HASHIMOTO and Koin ITO

Synopsis:

Pulverized chromite ore was injected into 20 kg of molten iron from the bottom, so that the ore should be reduced by the dissolved carbon. The affects of temperature, ore injection rate, flow rate of carrier gas and powder size on the chromium yield and reduction rate were examined.

The chromium yield increased linearly with temperature, decreased with the ore injection rate and decreased linearly with the mean diameter of powder. The gas flow rate did not affect the yield. The highest yield of about 100% was obtained with the ore injection rate of less than 20 g/min at 1 680°C. From the behavior of silicon during the process, it is concluded that the oxygen transport in the melt should be the rate controlling step. The reduction process could be divided into transitory and permanent reactions. The fraction of transitory reaction was from 60 to 75% at 1 500 and 1 600°C, and more than 80% at 1 680°C. The rate of transitory reaction increased proportionally to the $\frac{2}{3}$ power of ore injection rate, and decreased proportionally to the inverse square root of the mean diameter of powder. The gas flow rate did not affect the rate. The apparent activation energy was 46.0 kcal/mol. From these, it is suggested that several particles of powder penetrate together into the melt, accompanying some amount of gas, at the nozzle exit.

Key words: smelting reduction; chromite ore; Fe-Cr alloy; powder injection; reaction kinetics; transitory reaction; permanent reaction.

1. 緒 言

最近、クロム鉱石の溶融還元技術の開発が広く進められている。その多くはクロム鉱石をスラグに溶解し、そのスラグをコークス等の炭材で還元しようとするものである。著者らは、それとは別の方法として、粉末状の鉱石を溶鉄中に吹き込み、溶鉄中の C や Si によつて還元しようという試みを行つている。この考え方は AOD プロセスの反応機構に由来したものである。すなわち、AOD プロセスでは、吹き込まれた O_2 により、火点では C ばかりでなく、鉄や Cr も酸化されるが、生成した鉄やクロムの酸化物は浮上中に C により還元され、結果的に C が優先酸化されるというものである¹⁾²⁾。この後半の還元過程を積極的に利用すれば、クロム鉱石の

還元も可能であろうと考えられる。著者らは、すでに、C や Si を含む溶鉄中に種々のクロム鉱石を吹き込む実験を行い、その可能性が大きいことを示した³⁾。特に、Si が還元剤として働いている間は、かなり大きな鉱石吹き込み速度まで、還元率がほぼ 100% であること、また、初期 Cr が 20% の場合、Si が還元剤として働かなくても、 $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ の平衡から考えられる [%Cr] より以上にクロムが還元され、[%C] も低下し、本方法により高 Cr 低 C 溶鉄が得られることなどを示した。

本報告では、脱けいした溶鉄に鉱石粉末を底吹きし、実験条件を系統的に変えた実験により、クロム回収率と還元速度に及ぼす各条件の影響を明らかにし、反応機構などの検討を行つたので、その結果を報告する。

昭和 61 年本会講演大会にて発表 昭和 61 年 2 月学振 19 委 54 委合同委員会にて発表 昭和 61 年 7 月 8 日受付 (Received July 8, 1986)

* 豊橋技術科学大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 440)

*² 豊橋科学技術大学院 (現: (株)不二越) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Nachi-Fujikoshi Corp.)

*³ 豊橋技術科学大学工学部 (現: クラリオン(株)) (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Now Clarion Co. Ltd.)

2. 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。詳細は前報³⁾を参照されたい。底部ノズルから N_2 を吹き込みながら、あらかじめ脱けいした銑鉄約 20 kg を溶解した。表面での還元速度を知る目的で底吹きに用いるのと同じの鉱石粉末数 100 g を表面に添加した。30 min ガスのみの吹込みを続け、その後、所定の吹込み速度で鉱石粉末を底部ノズルより吹き込んだ。鉱石吹込み量を 1 min ごとにデジタルバランスの表示で読み取り、吹込み速度が一定となるよう、手でパウダーディスペンサーの回転数を制御した。鉱石の吹込み停止後も約 30 min ガスのみの吹込みを続け、溶鉄中を浮上する間に還元しきれなかつた鉱石の還元速度を求めた。

溶鉄の初期組成は、 C : 約 5%, Si : 約 0.1%, Cr : ほぼ 0% であった。クロム鉱石は南アフリカ産で、そ

Table 1. Composition of the chromite ore (wt%).

T. Cr	T. Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
29.3	15.4	<0.5	3.75	12.1	10.5

Table 2. The experimental conditions.

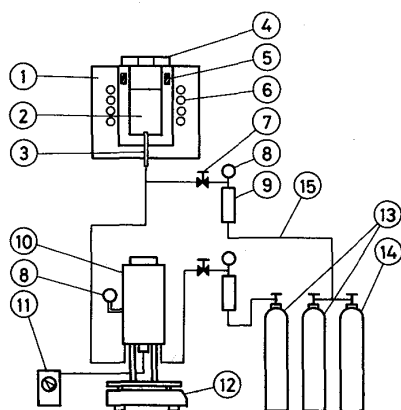
Temperature	1500, 1600, 1680°C
Particle size	48-70, 70-150, 150-270, 270-mesh
Ore injection rate	10, 20, 35, 50, 70 g/min
Gas flow rate	10, 15, 20, 25 Nl/min

の組成を Table 1 に示す。実験条件は Table 2 に示す。粉末粒径の影響を調べる場合を除き、ほとんどの実験で 70-150 mesh の粉末を用いた。また、キャリアガス流量は、その影響を調べる場合を除き、15 Nl/min とした。粉末粒径やガス流量の影響を調べる実験では、1600°C、鉱石吹込み速度 50 g/min とした。

3. 実験結果

3.1 プロセスの概要

Fig. 2 に、1600°C における実験結果の 1 例を示す。三角印の示すように、初期の表面添加量は 700 g であり、30 min 以後 70 min まで、鉱石粉末は 46 g/min で吹き込まれた。[%Cr] は、初期の 30 min は上に凸の曲線を描いて増加し、鉱石吹込み中は直線的に増加した。鉱石吹込み停止後も [%Cr] は直線的に増加したが、その傾きは鉱石吹込み時と比べ、小さかつた。[%C] は、[%Cr] の増加と対応して減少した。[%Si] は、鉱石吹込みを停止するまでは一定値を保ち、それ以後、増加した。この傾向は、1500, 1600°C では、すべての実験で見られた。1680°C では、鉱石吹込み速度が小さく、後に示すクロム回収率が高い場合には、[%Si] は鉱石吹込み中も増加したが、鉱石吹込み速度が大きいと、鉱石吹込み停止前は、一定値を保つた。このような [%Si]



① High frequency induction furnace ② Melt ③ Injection nozzle ④ Refractory lid ⑤ Graphite ring ⑥ Induction coil ⑦ Controlling valve ⑧ Pressure gauge ⑨ Flow meter ⑩ Powder dispenser ⑪ Feed controller ⑫ Digital balance ⑬ Nitrogen cylinder ⑭ Oxygen cylinder ⑮ Copper pipe
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

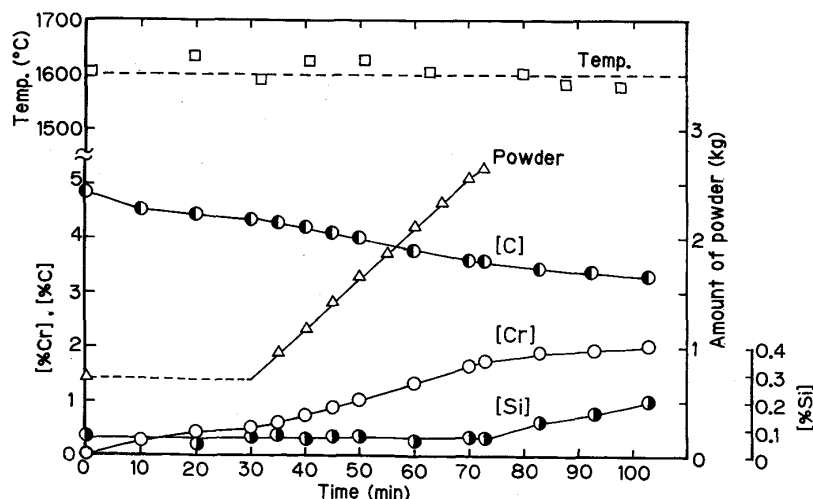


Fig. 2. Changes in the amount of powder, temperature, [%Cr], [%C] and [%Si] in the melt with time, at 1600°C.

の挙動は、反応機構を考える上で、重要な手掛かりとなった。実験を通してスラグは生成せず、未還元のスラグは粉末状、あるいは、10~30 mmφ のペレット状で浴表面を浮き沈みしていた。

還元されたクロム量を、サンプル重量分の補正を行った上で、[%Cr] と溶鉄重量の積より求めた。その経時変化を Fig. 3 に示す。ここに示したのは、初期添加量 600 g、鉱石吹込み速度 20 g/min、ガス流量 15 NL/min で、温度を変えた実験結果である。いずれの温度でも、クロム還元量は、初期 30 min は上に凸の曲線を描いて増加し、鉱石吹込みおよび、停止後は直線的に増加した。この直線の傾きからクロム還元速度を求めた。ただし、初期の 30 min については、20 min と 30 min の間の増加量より求めた。鉱石吹込み中については、この還元速度を、鉱石吹込み速度と鉱石中の T. Cr の積で求めたクロム供給速度で割ることにより、クロム回収率を求めた。

3.2 表面添加した鉱石の還元

Fig. 3 に見られるように、初期 30 min のクロム還元速度は時間と共に減少する傾向にあった。Fig. 4 には、クロム還元量を時間の $\sqrt{t}$ に対してプロットした。両者には良い直線関係があった。その直線の傾きを表面添加した鉱石量に対しプロットしたところ、両者には比例関係が認められた。これらより、表面添加した鉱石の還元は放物線則で整理できた。ただし、これは、添加した鉱石が時間と共に凝集、ペレット化したための、反応界面積の減少に起因するものであり、特に、律速機構を示唆するものではないと考えられる。

3.3 鉱石粉末吹込み中の還元

この時期のクロム還元速度は一定であり、すでに示した方法により、クロム回収率を求めた。Fig. 5 には、各温度におけるクロム回収率を鉱石吹込み速度に対して

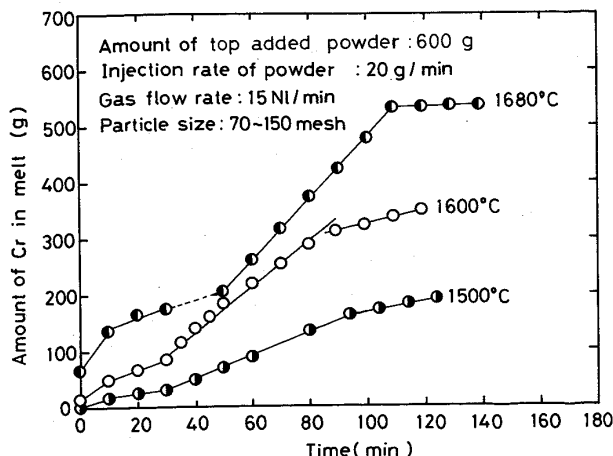


Fig. 3. Change in the amount of reduced chromium with time.

プロットした。1680°C では、鉱石吹込み速度が 20 g/min まではほぼ 100% の回収率であった。しかし更に鉱石吹込み速度を増すと、70 g/min で 40% 程度まで減少した。1600°C では、10 g/min の鉱石吹込み速度では 80% 以上あった回収率が、50 g/min まで吹込み速度を増すと、直線的に減少した。しかし、それ以上の鉱石吹込み速度でも、余り減少しなかった。1500°C では、ほぼ 1600°C と同様の傾向であったが、絶対値は小さく、50 g/min 以上の鉱石吹込み速度では、回収率は約 20% であった。回収率は温度と共に直線的に増加した。その傾きは鉱石吹込み速度の低下と共に大きくなった。回収率に及ぼす粉末粒径の影響を Fig. 6 に示す。回収率は粉末の平均径が増すと共に直線的に減少した。ガス流量

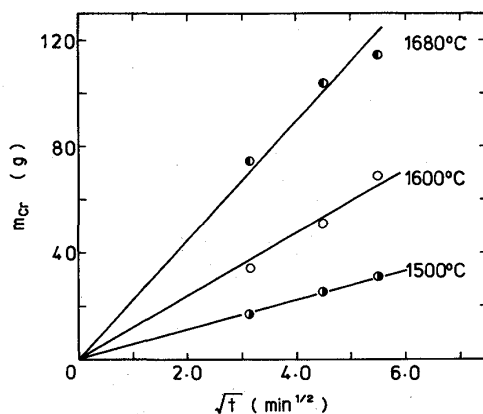


Fig. 4. The amount of reduced chromium from the top-added ore, against the square root of time.

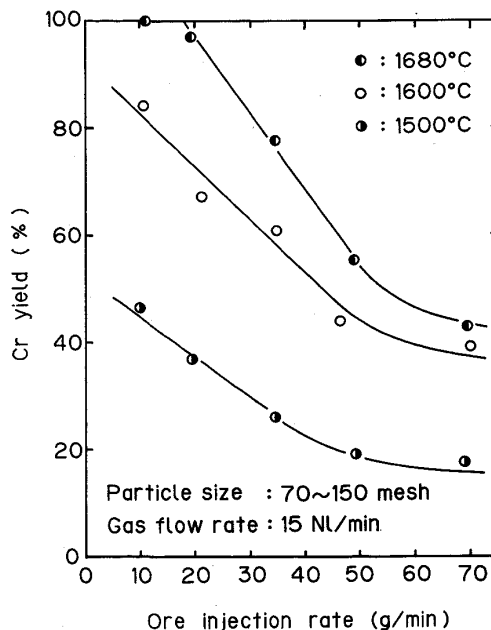


Fig. 5. Change in the chromium yield with the ore injection rate.

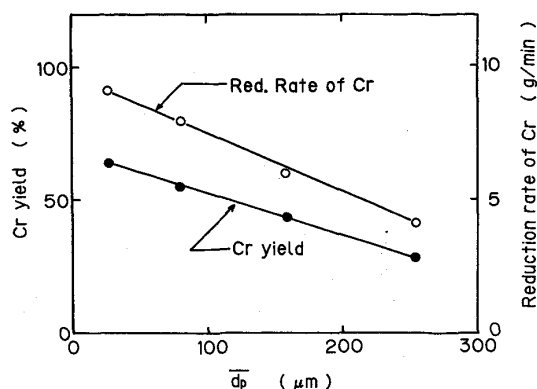


Fig. 6. Change in the chromium yield and reduction rate with the mean diameter of powder.

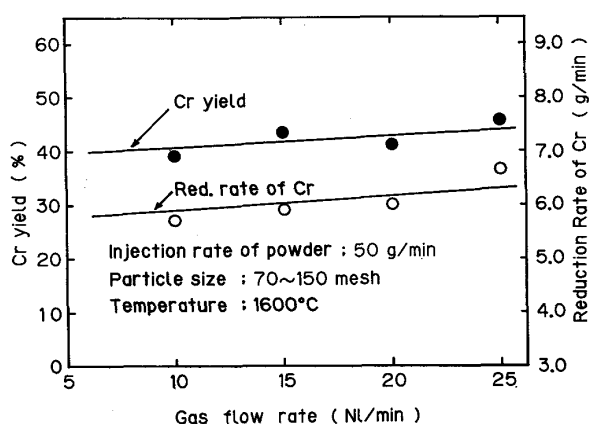


Fig. 7. Change in the chromium yield and reduction rate with gas flow rate.

の影響を Fig. 7 に示す。回収率はガス流量と共にわずかに増加したが、実質上はほとんど影響はないと考えられる。もし、いわゆる粉末の吹き抜け現象が起これば、あるガス流量から回収率は減少するはずであるが、10～25 NL/min という本実験の範囲内では、吹き抜けは見られなかった。

Fig. 8 には、各温度におけるクロム還元速度を鉱石吹込み速度に対してプロットした。還元速度は鉱石吹込み速度と共に増加した。破線は吹き込まれた鉱石が 100% 還元された場合を示す。1680°C で鉱石吹込み速度が 20 g/min 以下の場合を除き、ほとんどのプロットは破線より下方にずれており、そのずれの程度は鉱石吹込み速度と共に大きくなった。還元速度は温度と共に増加したが、その依存性は ARRHENIUS 型の関係では表せなかった。還元速度に及ぼす粉末粒径の影響は Fig. 6 に示した。還元速度も、回収率と同様、平均粒径の増加と共に直線的に減少した。還元速度に及ぼすガス流量の影響は、Fig. 7 に示すように、余り大きくなかった。

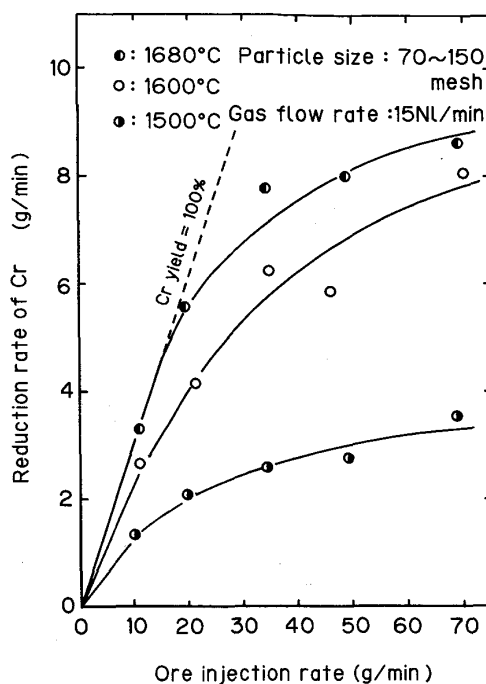


Fig. 8. Change in the reduction rate with the ore injection rate.

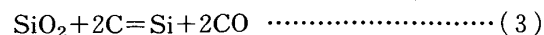
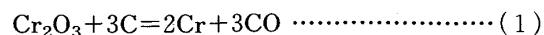
3.4 鉱石粉末吹込み停止後の還元

この時期のクロム還元速度も一定であつた。しかし当然のことながら、鉱石吹込み中の回収率が 100% に近い時は、この還元速度は非常に小さかつた。炉内に供給した総クロム量から溶鉄中に還元回収されたクロム量を差し引き、未還元クロム量を求め、それとこの時期の還元速度を比較した。還元速度は未還元クロム量と共に、ほぼ直線的に増加した。

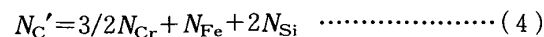
4. 考 察

4.1 物質収支

本実験では、 $\underline{\text{Si}}$ は低濃度であるため還元剤としては働かなかつた。むしろ、プロセスの後半では脈石成分であるシリカの還元が起こつた。そこで、化学量論的關係を得るため、各酸化物の $\underline{\text{C}}$ による還元を以下のように表した。



1 モルの $\underline{\text{Cr}}$, $\underline{\text{Fe}}$, $\underline{\text{Si}}$ を得るためには、それぞれ、 $\frac{3}{2}$, 1, 2 モルの $\underline{\text{C}}$ が酸化される。したがって、 N_{Cr} モルの $\underline{\text{Cr}}$, N_{Fe} モルの $\underline{\text{Fe}}$, N_{Si} モルの $\underline{\text{Si}}$ を得るのに必要な $\underline{\text{C}}$ のモル数 N_{C}' は



で与えられる。Fig. 9 には、 N_{Cr} , N_{Fe} , N_{Si} , N_{C}' 及び、

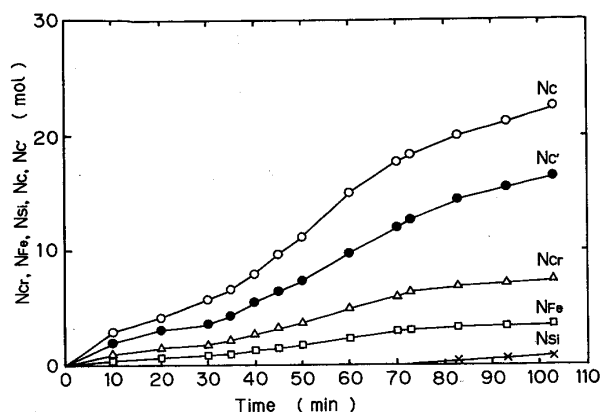
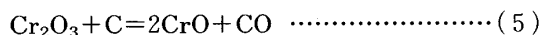


Fig. 9. Change in the amount of reduced Cr, Fe, Si and oxidized C.

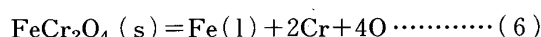
酸化された $\underline{C}$ のモル数 N_C の経時変化の1例を示す。ここに、 N_{Cr} , N_{Si} , N_C は溶鉄の組成及び重量変化より求めた。 N_{Fe} は FeO の還元率が Cr_2O_3 のそれと等しいと仮定して推算した。その妥当性は、表面に浮いている未還元鉍石ペレットの EPMA 分析により、 Cr/Fe の比が元の鉍石の値とほぼ等しいことから証明された。 $N_{C'}$ は (4) 式より求めた。この図より、 $\underline{C}$ は各酸化物の還元に使われた量より多少多目に消費されたことがわかる。この過剰消費は、十分注意をはらったが、炉内への空気の混入があつたためか、あるいは、次式のような部分還元のためと考えられる。



4.2 鉍石-溶鉄界面の $\underline{O}$ 活量の推定と律速段階

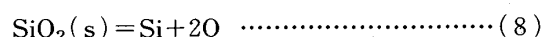
クロマイトの形態として $FeCr_2O_4$ を仮定し、以下の三つの平衡について検討を行った。

Cr- $\underline{O}$ 平衡



$$\Delta G^\circ(J) = 1022700 - 438.8T^{(4)} \quad \cdots \cdots (7)$$

Si- $\underline{O}$ 平衡



$$\Delta G^\circ(J) = 576440 - 218.2T^{(5)} \quad \cdots \cdots (9)$$

C- $\underline{O}$ 平衡



$$\Delta G^\circ(J) = 22200 + 38.34T^{(6)} \quad \cdots \cdots (11)$$

(7), (9), (11) 式のデータを用い、 $1600^\circ C$ における $\underline{Cr}$, $\underline{Si}$, $\underline{C}$ と $\underline{O}$ の平衡関係を Fig. 10 に示す。

本実験では、 $\underline{Cr}$ は $0.1 \sim 3.0\%$ 、 $\underline{C}$ は $2.0 \sim 5.0\%$ 、 $\underline{Si}$ は $0.1 \sim 0.3\%$ の範囲にあつた。 $\underline{Cr}$ の活量に及ぼす主たる成分は $\underline{C}$ であり、 $\log f_{Cr} = -0.114 [\%C]^7$ を用いると、 a_{Cr} は 0.03 から 1.78 の間となつた。その範囲を Fig. 10 の横軸上に示した。もし、鉍石-溶鉄界面

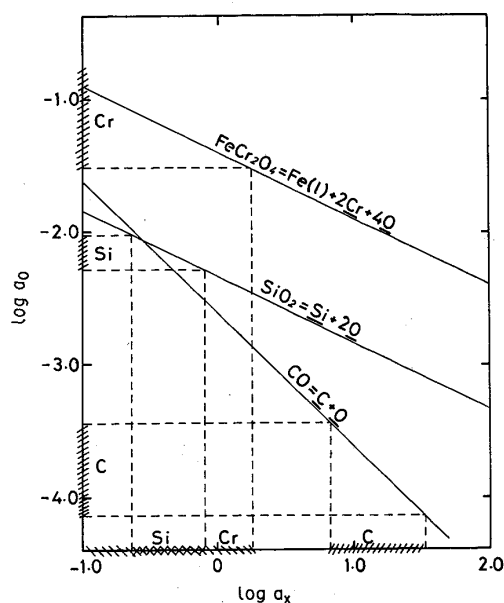


Fig. 10. The equilibrium oxygen activities with $\underline{Cr}$, $\underline{Si}$, and $\underline{C}$ in the melt.

で (6) 式の平衡が成り立つのであれば、図の縦軸上に示すように、 a_O は 3×10^{-2} 以上となる。 $\underline{Si}$ の活量に及ぼす影響も $\underline{C}$ が最大で、 $\log f_{Si} = 0.18 [\%C]^7$ を用いると、 a_{Si} の範囲は $0.23 \sim 0.79$ となつた。界面において (8) 式の平衡を仮定すると、図のように、 a_O は 5.1×10^{-3} から 9×10^{-3} の範囲となつた。 $\underline{C}$ の活量を $1 \text{ wt}\%$ 基準で表すと、 6.73 から 33.7 の範囲となつた。(10) 式の平衡から $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ と平衡する a_O は、図に示すように、 3.5×10^{-4} 以下となつた。すでに示したように、シリカは鉍石吹込み中は還元されず、吹込み停止後還元された。このことは、鉍石吹込み中は、鉍石-溶鉄界面の a_O は (8) 式の平衡値より高く、おそらくは、(6) 式の平衡値にほぼ近いことを示していると考えられる。

還元反応を素過程に分けると、(1) 鉍石内の Cr_2O_3 の拡散、(2) 鉍石-溶鉄界面での $FeCr_2O_4 = Fe(l) + 2\underline{Cr} + 4\underline{O}$ なる溶解反応、(3) 同界面から溶鉄バルクへの $\underline{Cr}$ と $\underline{O}$ の拡散、(4) 溶鉄バルクから気泡-溶鉄界面への $\underline{C}$ と $\underline{O}$ の拡散、(5) 同界面上における $\underline{C} + \underline{O} = CO$ なる反応、となる。このうち、(2) と (5) の反応は、高温であるため、律速段階とはならないと仮定する。また、上に示したように、鉍石-溶鉄界面では、(6) 式の平衡が成り立っていると考えられるので、(1) の過程も律速段階ではないと考えられる。したがって、律速段階は、(3) または (4) の過程ということになる。しかし、 $\underline{Cr}$ や $\underline{C}$ の拡散が律速段階であれば、還元は $[\%$

C] や [%C] に対し一次の速度式で表せるはずであるが、実験結果は、両者に対し 0 次となつてゐる。したがつて、律速段階は、Q の溶鉄中の拡散であると結論される。

SEVINC と ELLIOTT⁸⁾ や鈴木ら⁹⁾ は溶鉄中で Cr_2O_3 の円筒を回転しながら、C による還元速度論的研究を行つた。彼らは律速段階を溶鉄中の Q の移動と結論している。一方、FRUEHAN¹⁰⁾ は Cr_2O_3 の円盤を溶鉄表面に置いた実験より、律速段階は溶鉄中の C の移動であると結論している。本実験より得られた結論は、SEVINC と ELLIOTT や鈴木らの結論と一致した。SJÖVALL¹¹⁾ は鉱石の還元では、鉱石内のクロムイオンの拡散が律速段階となる可能性を指摘したが、本実験では、鉱石の吹込み中には、常に新しい微粒状の鉱石が溶鉄に供給されているので、鉱石内の拡散は律速段階にならなかつたと考えられる。

4.3 吹き込まれた鉱石粉末の分散挙動

まず、ノズル出口で、粉末-ガスジェットが溶鉄中に侵入するか、気泡が生成するかについて検討した。

小沢ら¹²⁾ は見掛けのマッハ数と固/気質量比を用いて、バブリング-ジェットティングの遷移条件を示した。IRONS と TU¹³⁾ は、その遷移条件を固/気体積比を用いて整理した。FARIAS と ROBERTSON¹⁴⁾ は Entrainment number を用いた。木村¹⁵⁾ は独自の指標を用い、粉末-ガスジェットの侵入を整理した。それらのいずれの基準に本実験条件をあてはめても、本実験では、粉末-ガスジェットは溶鉄中に侵入せず、ノズル出口では気泡が生成していたと結論できた。

次に、気泡表面を突き抜けて粒子が溶鉄中に侵入するか、または、気泡内に捕束されて気泡と共に上昇するかを検討した。

単一粒子の液体への侵入挙動に関しても多くの研究があり、以下のように、粒子径と侵入のための臨界線速度の関係が与えられている。

VORONOVA¹⁷⁾

$$U_c = \sqrt{6\sigma_l/d_p\rho_p} \dots\dots\dots (12)$$

PALIY と SIDORENKO¹⁸⁾

$$U_c = \sqrt{\frac{12\sigma_l}{\rho_p d_p} + \frac{3}{8} d_p g \frac{(\rho_l - \rho_p)}{\rho_p}} \dots\dots\dots (13)$$

ENGH ら¹⁹⁾

$$\begin{aligned} \frac{U_c^2 r_p \rho_l}{8\sigma_l} &> \left(1 + \frac{\sigma_{pl} - \sigma_{gp}}{\sigma_l}\right) \exp\left(\frac{3\rho_l}{4\rho_p}\right) \\ &+ \left(1 - \frac{\sigma_{pl} - \sigma_{gp}}{\sigma_l}\right) - \frac{8\rho_p}{3\rho_l} \left[\exp\left(\frac{3\rho_l}{4\rho_p}\right) - 1\right] \end{aligned} \dots\dots\dots (14)$$

成田ら²⁰⁾

$$\frac{U_c^2 r_p \rho_l}{8\sigma_l} > (1 - \cos \theta) \exp\left(\frac{3\rho_l}{4\rho_p}\right)$$

$$+ (1 + \cos \theta) - \frac{8\rho_p}{3\rho_l} \left[\exp\left(\frac{3\rho_l}{4\rho_p}\right) - 1\right] \dots (15)$$

小沢ら²¹⁾

$$\begin{aligned} \frac{U_c^2 r_p \rho_l}{\sigma_l} &= \frac{1}{0.044} \left\{ \left[1 - \exp\left(\frac{0.66}{\rho_p/\rho_l + 1/4}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{\rho_p/\rho_l + 1/4}{0.33} - 1 + \cos \theta \right) + 2 \right\} \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

ここに、 U_c (cm/s) は粒子が液体に侵入する臨界線速度、 r_p と d_p (cm) は粒子の半径及び直径、 σ_l (dyne/cm) は液体の表面張力、 σ_{pl} 、 σ_{gp} は粒子-液体及び粒子-ガス間の界面張力、 θ は接触角、 ρ_l 、 ρ_p (g/cm³) は液体及び粒子の密度である。本実験系では、 $\sigma_l = 1650$ dyne/cm²²⁾、 $\rho_l = 6.8$ g/cm³²²⁾、 $\rho_p = 4.5$ g/cm³ (実測値)、 $\theta = 140^\circ$ (小沢らによる仮定) を用い、(12)、(13)、(14)、(16) 式の関係をも $\log U_c$ 対 $\log d_p$ の形で示したのが Fig. 11 である。

一方、本実験では、キャリアガスを 15 Nl/min の流量で 1.5 mmφ のノズルから吹き込んでいるので、ガス線速度は、141 m/s となる。粒子の線速度はそれより小さいはずであり、森川²³⁾ の報告を参考に、ガス線速度の 1/2 と仮定した。図中の丸印は、粒子線速度を 7.0×10^3 cm/s として示した本実験条件である。図より、本実験条件では、鉱石粒子は気泡表面を突き抜けて溶鉄中に侵入し得ることがわかる。還元速度がガス流量にほとんど影響されなかつたことは、この粒子の侵入を裏づけていると考えられる。

4.4 トランジトリー反応とパーマネント反応

上に示したように、底吹きされた鉱石粉末は溶鉄中に分散する。また、未還元の粉末は表面に浮上してベレット状となるか、炉壁に堆積する。したがつて、鉱石吹込

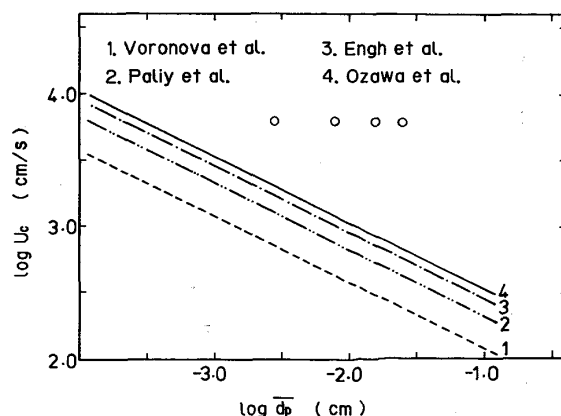


Fig. 11. Relation between the critical linear velocity and the mean diameter of powder.

み中の反応サイトは (1) 分散粒子, (2) 表面浮遊粒子, (3) 炉壁堆積粒子と溶鉄との界面となる. ここに, 界面 (1) での反応をトランジトリー反応, 界面 (2), (3) での反応をパーマネント反応と呼び, 界面 (1), (2), (3) での反応速度を r_1 , r_2 , r_3 とする. 実験で得られたのは, (a) 初期 30 min, (b) 鉱石吹込み中, 及び, (c) 鉱石吹込み停止後における還元速度であり, それぞれ, r_a , r_b , r_c とする. r_a と r_c は, 3.2 および 3.4 に示したように, 未還元クロム量に比例するので, 鉱石吹込み中の r_2 と r_3 を正確に知ることはできないが, 第 1 次近似として, $r_2 + r_3$, すなわち, パーマネント反応速度 R_p を次式により評価した†.

$$R_p = r_2 + r_3 = (r_a + r_c)/2 \quad (17)$$

また, r_1 , すなわち, トランジトリー反応速度 R_{tr} は

$$R_{tr} = r_1 = r_b - R_p = r_b - (r_a + r_c)/2 \quad (18)$$

より評価した.

鉱石吹込み中のトランジトリー及びパーマネント反応の速度の割合, R_{tr}/r_b 及び R_p/r_b を鉱石吹込み速度に対しプロットしたのが Fig. 12 である. 1680°C では, データはばらついているものの, ほぼ 80% 以上がトランジトリー反応であつた. 1500 と 1600°C では, トランジトリー反応の割合は 60% から 50 g/min での 75% まで鉱石吹込み速度と共に増加し, それ以上の吹込み速度では多少減少する傾向を示した. この図より, トランジトリー反応界面積は, あるところまでは, 鉱石吹込み速度と共に増加することがわかる. また, 鉱石を底吹きすることにより, 還元は著しく促進されと考えられる.

4.5 トランジトリー反応の速度に及ぼす実験条件の影響

粉末を球と仮定すると, 鉱石吹込み速度 $\dot{m}$, 平均粒径 $\bar{d}_p$ 及び単位時間に吹き込まれた粒子の個数 $\dot{n}$ の間には,

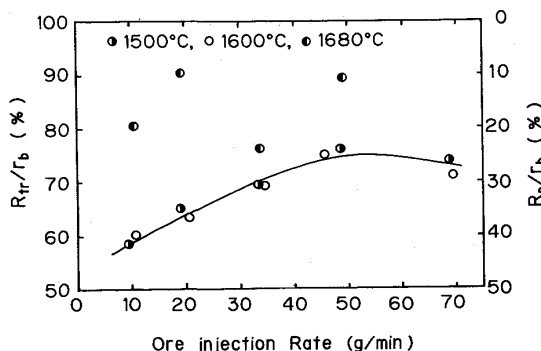


Fig. 12. Change in the fraction of transitory reaction with the ore injection rate.

† 鉱石吹込み直前では, $r_2 + r_3 = r_a$, 鉱石吹込み直後は $r_2 + r_3 = r_c$ であるから, 鉱石吹込み中の $r_2 + r_3$ として, r_a , r_c の平均値を用いた.

$$\dot{m} = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \dot{n} \quad (19)$$

なる関係がある. 粒子が 1 個ずつ独立に分散するとすれば, 鉱石-溶鉄間の界面積 A は,

$$A = \pi d_p^2 \dot{n} \tau \quad (20)$$

で与えられる. ここに, τ は粉末の滞留時間である. トランジトリー反応の速度は A に比例するはずであるから, (19), (20) 式より

$$R_{tr} \propto \frac{6\dot{m}}{\rho_p d_p} \tau \quad (21)$$

なる関係式を得る. すなわち, 粒子が 1 個ずつ別れて分散すれば, R_{tr} は鉱石吹込み速度に比例し, 粉末の平均粒径に逆比例するはずである.

Fig. 13 には, (18) 式より得られた R_{tr} と鉱石吹込み速度 $\dot{m}$ の両対数プロットを示す. いずれの温度でも, 両者の関係は傾き $\frac{2}{3}$ の直線で表された. すなわち, R_{tr} は吹込み速度の $\frac{2}{3}$ 乗に比例し, 次式を得た.

$$R_{tr} = R_{tr}^0 \dot{m}^{2/3} \quad (22)$$

(22) 式の R_{tr}^0 を温度に対し ARRHENIUS プロットしたのが, Fig. 14 である. 良い直線関係が得られ, その傾きより, 見掛けの活性化エネルギーとして 46.0 kcal/mol が得られた. Fig. 15 には, R_{tr} と平均粒径の両対数プロットを示す. 両者には良い直線関係があり, その傾きは $-\frac{1}{2}$ であつた. すなわち, R_{tr} は粉末粒径の $-\frac{1}{2}$ 乗に比例した. ガス流量はほとんど影響を与えなかつた. これらの R_{tr} に及ぼす鉱石吹込み速度と粉末粒径に対する影響は (21) 式とは一致しなかつた. これは, (21) 式の導出にあたって, 粒子は 1 個ずつ別れて分散すると仮定したためと考えられる. 実際には, 数個の粒子がま

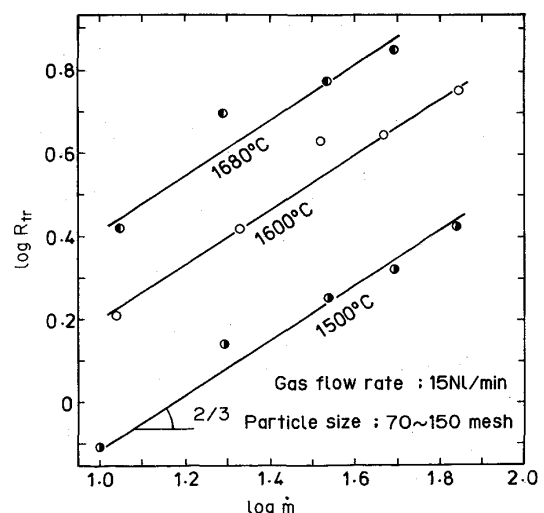


Fig. 13. The rate of transitory reaction against the ore injection rate.

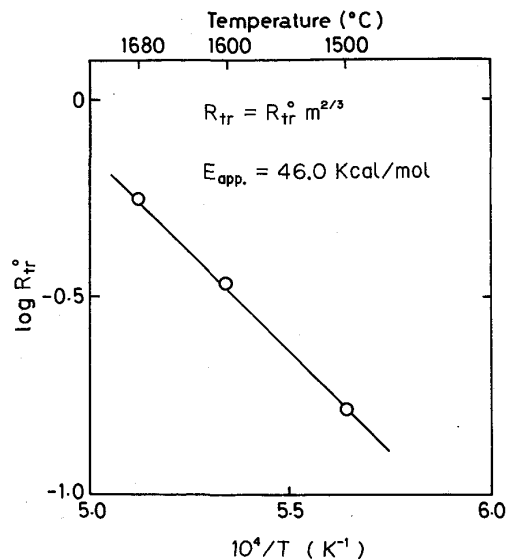


Fig. 14. Arrhenius plot of the rate of transitory reaction.

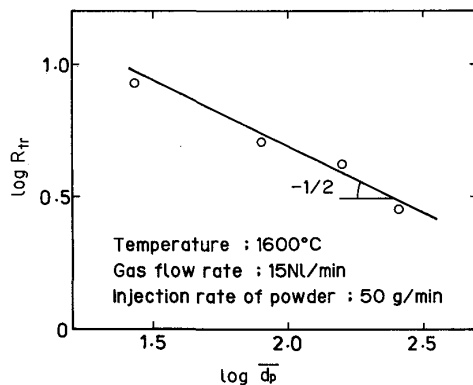


Fig. 15. The rate of transitory reaction against the mean diameter of powder.

とまつて、少量のガスを随伴して溶鉄中に侵入すると考えられる。そう考えた方が、前報で示したように、還元が $P_{CO}=1$ atm の平衡関係を越えて進行するということも説明できる。

5. 結 論

(1) クロム回収率は温度と共に直線的に増加し、鉱石吹込み速度および粉末粒径と共に減少した。ガス流量はほとんど影響を及ぼさなかった。ほぼ 100% の高い回収率が、1680°C で鉱石吹込み速度が 208/min 以下の場合に得られた。一方、回収率の最小値は、1500°C で 708/min の場合の約 20% であった。

(2) 実験を通しての Si の挙動より、吹き込まれた鉱石の還元反応の律速段階は溶鉄中の Q の移動であると結論した。

(3) 還元過程をトランジトリー反応とパーマメント

反応に分けた。トランジトリー反応の寄与率は、1500, 1600°C で 60~75%, 1680°C では 80% 以上であった。

(4) トランジトリー反応の速度は、鉱石吹込み速度の $\frac{2}{3}$ 乗に比例し、粉末粒径の $-\frac{1}{2}$ 乗に比例した。ガス流量にはほとんど影響されなかった。見掛けの活性化エネルギーは 46.0 kcal/mol であった。これらより、吹き込まれた粉末は、数個がまとまって少量のガスを随伴しながら溶鉄中に侵入分散するというモデルを提案した。

本研究は文部省科学研究費補助金試験研究による研究成果の一部である。また、実験資材の提供を受けた川崎製鉄株式会社鉄鋼研究所に深く謝意を表する。

文 献

- 1) R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, 3 (1976), p. 153
- 2) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2100
- 3) M. KAWAKAMI, H. YOSHIGA, Y. KITAJIMA, M. NOMA and K. ITO: The Fifth Intern. Iron Steel Congress, Proc., Washington (1986), p. 751
- 4) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1984), p. 83
- 5) 同上, p. 131
- 6) 同上, p. 49
- 7) 同上, p. 255
- 8) N. SEVINC and J. F. ELLIOTT: Ironmaking Steelmaking, 13 (1976), p. 268
- 9) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤俊明: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1131
- 10) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., 8B (1977), p. 429
- 11) P. SJÖVAL: Proc. The Second Japan-Sweden Joint Symp. on Ferrous Metallurgy, Tokyo (1978), p. 74
- 12) 小沢泰久, 鈴木克紀, 森 一美: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 564
- 13) G. A. IRONS and B. H. TU: Proc. Scaminject III Conf., Luleå (1983), p. 11-1
- 14) L. R. FARIAS and D. G. C. ROBERTSON: Proc. 3rd Process Technology Conf., Pittsburgh (1982), p. 206
- 15) G. A. IRONS and R. I. L. GUTHRIE: Metall. Trans., 9B (1978), p. 101
- 16) E. KIMURA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 522
- 17) N. A. VORONOVA: Development of Some Theoretical and Technological Aspects of Blowing Granular Magnesium into Pig Iron, Moscow, Metallurgiya (1973)
- 18) G. M. PALIY and M. F. SIDORENKO: Features of The Injection of A Gas-Powder Stream with The Metal Being Blown, Moscow, Metallurgiya (1972)
- 19) T. A. ENGH, H. SANDBERG, A. HUITKVIST and L. G. NORBERG: Scand. J. Metall., 1 (1972), p. 108
- 20) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 小川兼広: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 392
- 21) 小沢泰久, 鈴木克紀, 森 一美: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 753
- 22) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (斉藤恒三編) (1971), p. 8, p. 125
- 23) 森川敬信: 粉粒体の輸送, 別冊化学工業 23-3 (1979), p. 21 [化学工業社]