

高温気流中における粉鉱石の飛翔還元

野沢 健太郎*・清水 正賢*・稲葉 晉一*

In-flight Reduction of Fine Ores in a Hot Reducing Gas Flow

Kentarou NOZAWA, Masakata SHIMIZU and Shin-ichi INABA

Synopsis : Direct injection of fine ores into a blast furnace has become a key technology to the development of an advanced blast furnace process for the 21st century. In order to take full advantage of this technology such as high flexibility under the coming resource circumstances, it is necessary to promote the "in-flight" reduction of fine ores in the raceway to the highest degree so as to minimize the endo-thermic reaction at the deadman due to the wustite residue.

As a base of pursuing a rapid reduction process, the study put its emphasis on revealing the microscopic reduction behavior of fine ores. Observation showed that some of ore particles which were obviously liquefied and completely spheroidized during the experiment contained metallic irons inside the wustite shell. This particular morphology was explained by "Marangoni Effect". It was also mentioned that the "micro-flow" on the molten wustite surface had significant influence over the smelting reduction of fine ores by reducing gases.

Key words : fine ores ; blast furnace ; raceway ; Marangoni Effect ; smelting reduction.

1. 緒言

高炉の生産弾力性強化、原料の事前処理エネルギーの低減、資源環境への対応力強化を目的として、粉鉱石を高炉羽口から吹き込む新しい高炉操業技術の開発が進められている^{1)~4)}。この技術は、単に溶銑コスト低減や高炉操業のフレキシビリティ増大だけでなく、微粉炭吹き込み時のシャフト部Ore/Coke軽減や高酸素富化時の羽口前温度の上昇抑制、また、溶銑中Siの低減効果も有しており⁵⁾⁶⁾、高炉の機能や制御性向上に大きく寄与するものと思われる。

しかしながら、これまで実施された鉱石吹き込み試験において、吹き込み量の増大とともに、鉱石の熔融還元反応増大による炉芯温度の低下や未還元溶融物の滞留によるレースウェイ奥部の通気・通液性の悪化等が認められ、レースウェイ空間内での鉱石の還元率増大が多量吹き込みのための課題であると示された²⁾。その手段として、鉱石の予備還元処理や微粉炭との複合吹き込み試験も実施されているが³⁾、レースウェイ内での鉱石の還元挙動が明確でないため、最適な吹き込み条件が明らかにされるには至っていない。そこで本研究においては、粉鉱石の高速還元技術確立を目的として、堅型空塔炉を用いて、高温気流中における粉鉱石の基礎的かつ微視的な還元挙動について調べるとともに、数学モデルによる検討を行った。

2. 実験方法

2・1 実験装置と方法

本研究に用いた実験装置の概要をFig. 1に示す。内径0.05 m、長さ1.0mの反応管を堅型に配し、あらかじめ所定の組成に混合したガスを反応管上部から流しながら、粉体供給

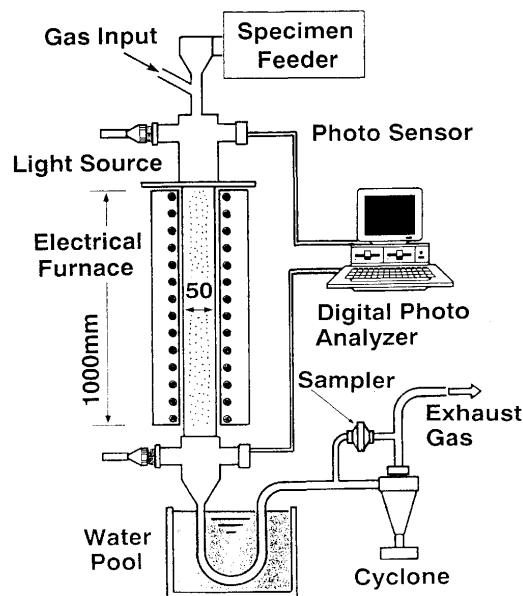


Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

平成4年7月30日受付 平成4年12月8日受理 (Received on July 30, 1992; Accepted on Dec. 8, 1992)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

器より鉱石試料を落下・反応させた。反応生成物は水冷部を通して急冷した後、ガラスフィルターを内蔵したサンプラーで回収して分析した。また、反応管内における試料の滞留時間は、反応管の上部と下部に設けたフォトセンサーの出力変化によって実測し、本実験範囲では約0.3~1.8秒であった。

2・2 実験条件

Table 1に実験条件を示す。供試試料としてハマスレー粉鉱石を、 48 ± 4 、 98 ± 8 、 $328 \pm 20 \times 10^{-6} \text{m}$ の3種類の粒径($\overline{dp}$)に整粒して用いた。熱源となる反応管炉壁温度は、炉の入り口より上昇しはじめ、入り口から0.5~0.6mの位置で最高温度域(均熱帯:幅約0.1m)を示し、その後出口に向けて緩やかに降下する。本実験では均熱帯温度($T_{w,max}$)を1886Kに設定した。炉壁の温度分布はFig. 4に示してある。還元ガスとしては、 $\text{H}_2\text{-N}_2$ および CO-CO_2 混合ガスを用いた。気流中に分散状態で存在する鉱石粒子の還元機構を微視的に検討するために、気流中固体濃度を抑え、粒子の衝突確率を小さくした。また、反応管炉壁温度分布がほぼ一定に保たれるように、ガス流量(Q_g)を $2.5 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{s}$ 、随伴させる鉱石量(固体濃度)を $0.10 \text{kg}/\text{m}^3$ に設定した。

Table 1. Experimental conditions of the present study. <Experimental conditions>

$\overline{dp} \times 10^3 [\text{m}]$	$T_{w, \max} [\text{K}]$	Gas	$Q_g \times 10^4 [\text{m}^3/\text{s}]$
48 98 328	1886	$\text{H}_2\text{-N}_2$ CO-CO_2	2.5

<Chemical composition of ore specimen> (mass %)

T-Fe	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
62.94	0.11	89.87	4.4	2.71	0.06	0.06

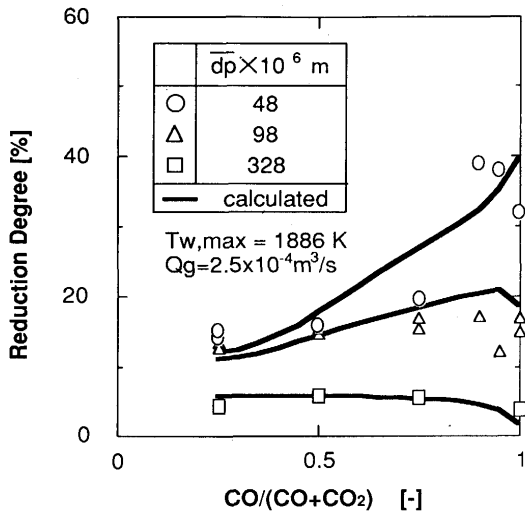


Fig. 2. Relationship between reduction degree of ores and CO potential of inlet gas.

3. 実験結果および考察

3・1 粉鉱石の還元率

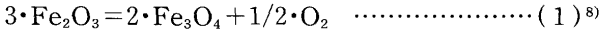
Fig. 2は粒径の異なる3種類の鉱石粒子を CO-CO_2 ガスを用いて還元した場合の結果である。図の横軸にはガス中の CO 濃度を、縦軸にはサンプラーで回収した試料の還元率を示す。 CO 濃度が約90%以下の領域では、平均粒径が48, $98 \times 10^{-6} \text{m}$ の鉱石試料については、 CO 濃度が増加するにしたがい還元率は増大していくが、平均粒径が $328 \times 10^{-6} \text{m}$ の粒子については CO 濃度の影響をほとんど受けず、低い還元率にとどまっている。しかしながら、各粒径とも供給ガスが純 CO に近くなると、還元率の低下がみられる。また、Fig. 3は48, $98 \times 10^{-6} \text{m}$ の2種類の粒子を $\text{H}_2\text{-N}_2$ ガスを用いて還元した結果である。 H_2 濃度が約90%以下の領域では、還元率は H_2 濃度の増加とともに上昇する。同一粒度の試料について、 CO-CO_2 の場合と比較すると、還元率は約2倍以上に達している。しかし、 $98 \times 10^{-6} \text{m}$ の試料については、供給ガスが純 H_2 の条件でやはり還元率が低下している。

3・2 数学モデルによる粉鉱石の反応挙動解析

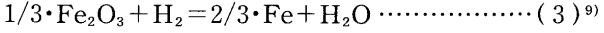
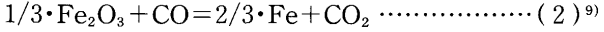
3・2・1 モデルで考慮した還元反応

Fig. 2, Fig. 3中の実線は数学モデルによる計算結果である。このモデルは先に開発したレースウェイ内反応挙動解析用の一次元数学モデル⁷⁾を本実験系に合わせて改造したのである。本モデルで考慮した化学反応およびその反応速度式を以下に示す。

1. 熱分解反応



2. 固・気間還元反応



3. 気・液間熔融還元反応

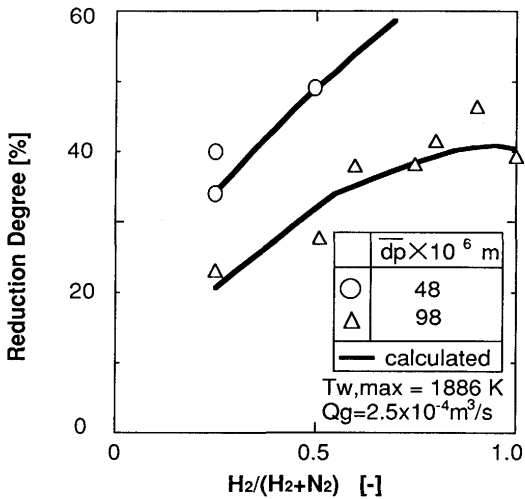
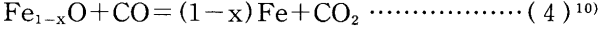
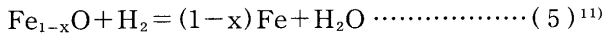


Fig. 3. Relationship between reduction degree of ores and H_2 concentration of inlet gas.



本モデルでは、粉鉱石粒子は炉内を落下しながら昇温され、まず(2)、(3)式の固・気反応により還元される。昇温・還元が進行し、鉱石粒子の還元率が33%、粒子温度がウスタイトの融点以上となる条件を満たせば(4)、(5)式の気・固溶融還元反応を生じるものと考えた。また、気液反応における反応界面積については、有効反応界面積を導入し、その値はパラメーターフィッティングにより求めた。しかし、本研究における全ての条件において、1.5%と一定の値を用いる事ができ、後述するようにこのパラメーターの持つ意味は大きいと考えられる。また、本モデルは実測の到達還元率にフィッティングしたものであるが、採取試料のマイクロ観察結果(粒子の溶融球状化の有無等)と良好な一致を示しており、反応管内における粒子温度・還元率等の評価が妥当に行われたものと考えた。

3・2・2 粉鉱石の炉内還元率分布

Fig. 4は還元ガスがCO-CO₂系とH₂-N₂系の場合について、縦型反応炉内における粉鉱石の還元率分布および粒子温度を計算した例である。還元率分布の計算条件は、粉鉱石の平均粒径が $48 \times 10^{-6}\text{m}$ と $98 \times 10^{-6}\text{m}$ 、ガス組成が50%CO-50%CO₂および50%H₂-50%N₂の場合である。温度分布については、平均粒径が $48 \times 10^{-6}\text{m}$ の粒子について示した。CO-CO₂系、H₂-N₂系とも粉鉱石粒径が小さくなると、より高速に還元が進行している。H₂-N₂系での還元反応に着目すると、粉鉱石の平均粒径が $48 \times 10^{-6}\text{m}$ の場合、炉の頂部より約0.6mの位置で還元速度が変化している。これは粉鉱石の還元率が約33%に達しウスタイトの溶融還元に移行した結果である。本モデルにおける溶融還元反応の取扱いについては、

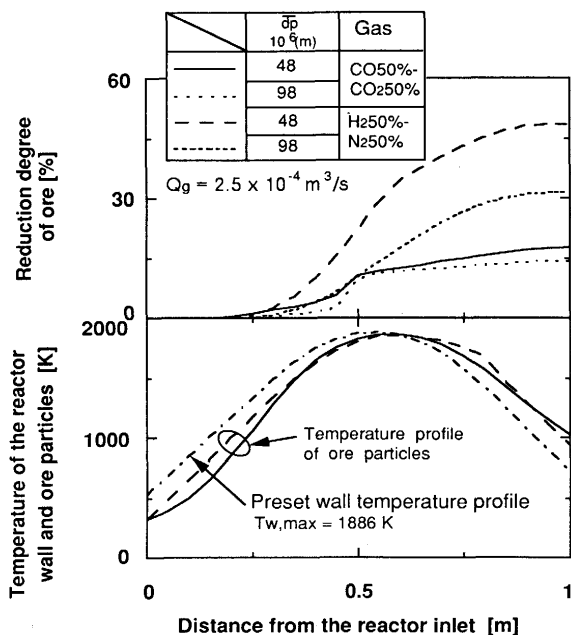


Fig. 4. Simulation results of reduction degrees and temperature profile of ore inside the reactor under the preset wall temperature condition.

マイクロ観察等の結果と関連して後述する。

Fig. 4の計算結果より、H₂-N₂系では、粒子の昇温・還元が炉の上部より速やかに進行するのに対し、CO-CO₂系では、初期の昇温・還元が遅れており、熱分解開始温度⁸⁾に到達した時点では、まだヘマタイト状態にとどまっている。熱分解反応によりマグネタイトまで還元が進行した後、炉の冷却域に入るため、到達還元率はそれほど大きくならない。

3・2・3 高還元ガス濃度域における鉱石還元率の低下、停滞現象

次に、前述の高還元ガス濃度域における、粉鉱石の還元率の低下・停滞現象をより詳しく検討するために、このモデルを用いて、供給ガス組成に対する、鉱石の到達還元率、炉内における粉鉱石の滞留時間、粉鉱石の最高到達温度を推算した。この結果をFig. 5に示す。CO-CO₂還元の場合、供給ガス中のCO濃度が高い条件では、鉱石粒子の到達温度が急激に低下する。これは輻射伝熱係数の大きいCO₂量が減少することによって起きている。また、H₂還元の場合には、高H₂濃度域で滞留時間が減少している。H₂の粘性係数は非常に小さく、H₂濃度が高くなると気流中の鉱石落下速度が大きくなって反応時間が短縮される。これが高H₂濃度域で停滞現象を招いた原因と考えられる。本実験条件下では、還元ガス中の濃度が、0.1kg/m³と小さく、反応進行にともなうバルクガス濃度低下の影響は無視できるものと考えた。例えば、CO100%で鉱石を40%まで還元した場合、反応後のバルクガス中CO濃度は、約98.5%となる。

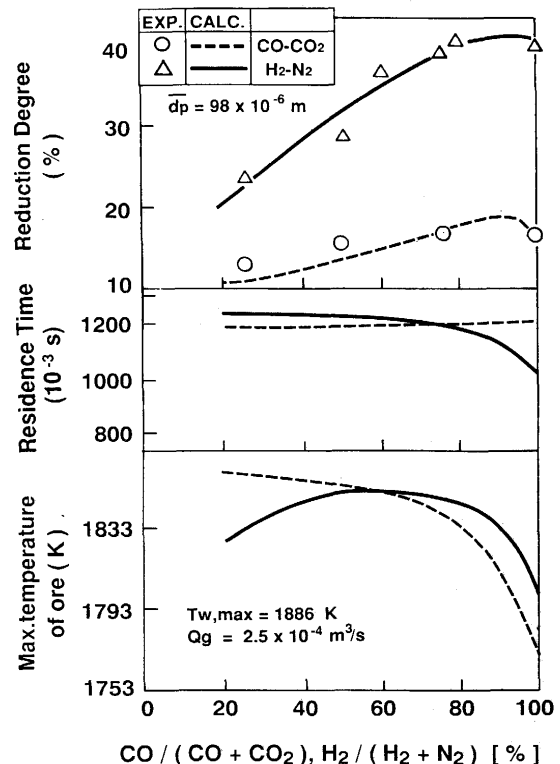


Fig. 5. Simulation analysis of the system.

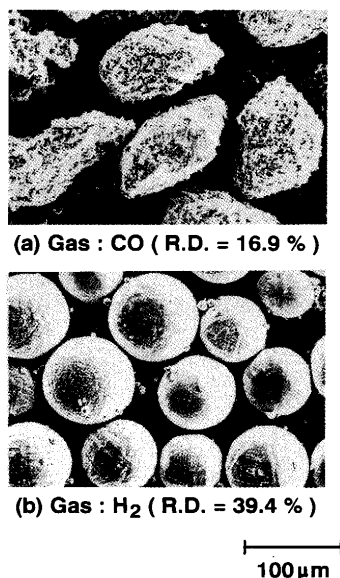


Fig. 6. SEM images of reduced ore particles ($T_{w,max}=1886K$). R.D.: Reduction degree

3・3 採取試料の観察結果

以上の実験で認められた、CO還元とH₂還元における到達還元率の違いを更に詳しく検討するため、試料の外観観察を行った。Fig. 6は平均粒径 $98 \times 10^{-6}m$ の試料を、CO-CO₂ガスおよびH₂-N₂ガスに随伴させ、ガス還元させたものである。還元率はそれぞれ、16.9%、39.4%である。ここで、特徴的な現象として、H₂で還元した試料はほぼ完全に溶融球状化していることが判明した。溶融球状化した試料の還元率は33%を超えており、ウスタイトの溶融がこの球状化に深く関係していると推察される。これを確認するために、溶融球状化した粒子の断面観察を行った。

Fig. 7(a)は、H₂還元され溶融・球状化した粒子の断面をSEM観察したものである。特筆すべき現象として、粒子断面はシェル状の二層構造をとっている。Fig. 7(b)は、(a)と同じ断面をEPMA分析したものである。その結果、二層構造の中心部にメタル、周辺のシェル部はウスタイトにより構成されていることが判明した。そこで、二層構造になる過程を明らかにするために、約100個の鉱石粒子についてSEMおよびEPMA観察を行った結果、Fig. 7(c), (d)に見られるように、メタル粒がウスタイトシェル中に分散しているものが多数確認された。このようなウスタイト層中でのメタルの存在形態より、二層構造の形成過程は、粒子表面で還元生成したメタルが何らかの駆動力によってウスタイト層中に取り込まれ、中心部に凝集したものと推察される。

一方、同様な現象を、月橋ら¹⁰⁾、Coresら¹²⁾も実験的に確認しているが、鉄が溶融ウスタイトの内側に包含されるといった二層構造の物理的な生成メカニズムについては、説明されていない。以下に、この物理現象について考察を試みた。

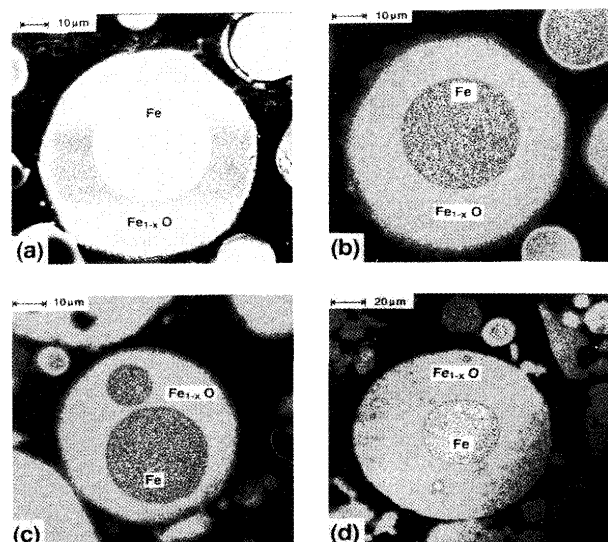


Fig. 7. Cross-sectional analysis of a reduced ore particle ($T_{w,max}=1886K$).

(a) SEM image of a particle's cross-section (gas: H₂)
(b) (c) EPMA cross-sectional image of a particle (gas: H₂)
(d) EPMA cross-sectional image of a particle (gas: CO)

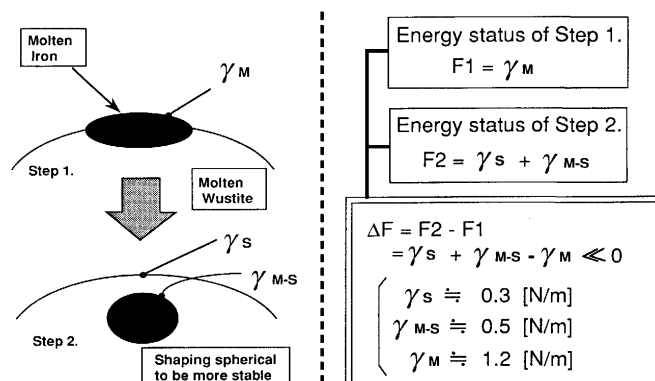


Fig. 8. Mechanism of molten wustite engulfing the produced iron on the surface.

3・4 二層構造の生成メカニズム

ここでは、還元ガス中を落下する溶融ウスタイト球と還元によりその表面に生じたメタルとの間に働く、界面張力、表面張力の微視的な力のバランスに着目し、この二層構造の生成メカニズムについて考察した。

Fig. 8のステップ1は、還元によりメタルが溶融ウスタイト表面に生成した場合を示している。この時の表面近傍におけるエネルギー (F_1) は、メタルの表面張力 (γ_M) であり、

$$F_1 = \gamma_M \quad \dots\dots\dots (6)$$

と表される。

次に、ステップ2のように、メタル表面をウスタイトが取り囲んだ場合を考えると、表面近傍のエネルギー (F_2) は、溶融ウスタイトの表面張力 (γ_S) と、ウスタイト・メタル間の界面張力 (γ_{M-S}) の和として表される。

$$F_2 = \gamma_s + \gamma_{M-s} \quad \cdots \cdots \cdots (7)$$

両者のエネルギー状態を比較するために、ステップ2とステップ1とのエネルギー差(ΔF)を計算すると、 ΔF は次式で与えられる。

$$\Delta F = \gamma_s + \gamma_{M-s} - \gamma_M \quad \cdots \cdots \cdots (8)$$

この ΔF を評価するために、本実験条件下における各物性値を文献値¹³⁾より、概ね

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_s \doteq 0.3 (\text{N/m}) \\ \gamma_{M-s} \doteq 0.5 (\text{N/m}) \\ \gamma_M \doteq 1.2 (\text{N/m}) \end{array} \right\} \quad \cdots \cdots \cdots (9)$$

のように与えると、 $\Delta F \doteq -0.4 (\text{N/m})$ と負の値をとる。即ち、ステップ2の状態の方が1に較べて、エネルギー的に安定であることが分かる。

溶融ウスタイトによる溶融鉄の内包現象が、上述したメタル・スラグの表面張力と界面張力の関係を駆動力として生ずるとすれば、ウスタイト表面に一種のマランゴニー流¹⁴⁾が発生し、これがメタル表面を覆って行くと考えられることができる。

以上の考察より、粉鉱石は気流中で還元が進行して溶融すると球状化し、溶融ウスタイトが常に外周部を取り囲むことになる。

さらに、メタルが溶融球体の中心部に存在することについては、メタル-ウスタイト間の界面エネルギーの最小化や、粒子の回転等に起因していると考えられる。

3・5 溶融還元反応の取り扱い

Fig. 4では粉鉱石の還元率が33%を超え溶融還元反応が生じる時点で粉鉱石の還元速度が減少している。従来、萬谷らの研究によれば、気・液間溶融還元反応は、気・固間還元反応に比してはるかに高速であることが報告されている¹¹⁾。本モデル計算において、反応界面積が溶融ウスタイト球の全表面積に一致すると仮定して萬谷らの反応速度を適用すると、到達還元率の計算値は実測値を大幅に上まわってしまう。即ち、微粉鉱石の気流中における溶融還元反応に対しては、更に何か別の因子が関与するものと想像される。Fig. 7に示す溶融球状化粒子の断面観察において、ウスタイトシェル中に分散して存在するメタル粒を認めたが、その位置、数、大きさから考え、内包されたメタル粒は、ウスタイト表面で一様に還元が進行して生成したメタルとは考えにくい。即ち、メタルの生成は局所的と考えられ、3・2・1の計算においても、溶融ウスタイト表面についての有効反応界面積を粒子全表面積の1.5%と仮定することにより、計算値と実測値が一致した。反応速度の重要なパラメーターともなる有効反応界面積の評価については、実際には、ウスタイト表面におけるマランゴニー流の流速（即ち、溶融ウスタイトが還元により生成したメタルを包含するための

表面更新能力に相当）、温度、粒子周りのガス流れ、還元ガス組成および粉鉱石粒径等により複雑に影響されるものと考えられ、今後、更に微視的な研究により明らかにする必要がある。

3・6 気流中における飛翔還元機構

気流中での粉鉱石の還元率を極力高めるためには、溶融ウスタイトと還元剤との反応界面積を可能な限り増大させることが重要と考えられる。

近年、粉鉱石と微粉炭を高炉羽口より同時に吹き込む、いわゆる複合吹き込みプロセスの研究が行われるようになり、微粉炭吹き込みの併用によるレースウェイ内における粉鉱石の還元率の大幅向上が報告されている¹⁾。その効果としては、

1. 微粉炭燃焼によるガス温度の上昇、それによる鉱石温度の上昇。

2. レースウェイ内における還元域の拡大。

等が考えられているが、ガスのみによる溶融ウスタイト粒子の還元が、先述したようにあまり効率的でないことを考慮するなら、

3. 溶融ウスタイトと炭材の気流中における接触・衝突も還元率向上の要因として重要となろう。即ち、複合吹き込み時、固体量が大きくなれば、飛翔速度の異なる溶融ウスタイト粒子と微粉炭粒子が気流中で衝突する可能性が高くなる。溶融ウスタイトと固体炭素分との直接接触により、溶融ウスタイト表面において、局所的な還元ポテンシャルの増大も期待でき、還元反応の向上に寄与すると推察される。気流中に固体還元剤が共存した時の粉鉱石粒子の還元挙動については、今後更に基礎的研究を行う必要がある。

4. 結言

高炉羽口より粉鉱石を吹き込んだ場合の、レースウェイ部における粉鉱石の反応挙動の把握、及び、高速還元方法の探求を目的として、堅型空塔炉を用いた一連の基礎実験を行い、以下の知見を得た。

1. 高温気流中における粉鉱石の到達還元率は粒径に大きく依存し、その低下と共に増大する。到達還元率はガスの還元ポテンシャル、反応・伝熱、及び、炉内における粒子の滞留時間の相乗効果として決定される。

2. 粉鉱石は高温気流中で還元が進行して溶融すると球状化し、マランゴニー効果により中心部にメタル、外周部にウスタイトの二層構造を取る。

以上の知見より、気流中における粉鉱石の溶融還元は、ウスタイト表面におけるマランゴニー流、温度、粒子周りのガス流れ、還元ガス組成、粉鉱石粒径等により、複雑に影響されるが、高速還元を効率的に達成するためには、溶融ウスタイトと還元剤を有効に接触させることが重要と考えられる。

文 献

- 1) 山縣千里, 須山真一, 堀坂 修, 池宮洋行, 梶原義雅, 西澤庄蔵, 紫富田浩, 柏田昌宏:材料とプロセス, 4 (1991), p.1020
- 2) 山口一良, 上野浩光, 内藤誠章, 田村健二:鉄と鋼, 77 (1991), p.1609
- 3) 片山英司, 高田至康, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男:鉄と鋼, 69 (1983), S14
- 4) 桃川秀行, 澤 義孝, 板谷 宏, 田口整司:材料とプロセス, 4 (1991), p.1024
- 5) 春 富夫, 才野光男, 奥村和男, 阪口泰彦, 稲谷稔宏:鉄と鋼, 71 (1985), p.951
- 6) 小西行雄, 武田幹治, 田口整司, 浜田尚夫:鉄と鋼, 73 (1987), p.2004
- 7) 肖 興国, 野沢健太郎, 笹原茂樹, 清水正賢, 稲葉晉一:鉄と鋼, 78 (1992), p.1230
- 8) 肖 興国, 清水正賢, 稲葉晉一:鉄と鋼, 78 (1992), p.536
- 9) 鞭 巖, 森山 昭:冶金反応工学, (1972), p.230 [養賢堂]
- 10) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和:鉄と鋼, 68 (1982), p.750
- 11) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也:鉄と鋼, 70 (1984), p.1689
- 12) A.Cores, M.T.Larrea, A.Guierrez and A.Formoso:Ironmaking & Steelmaking, 15 (1988), p.65
- 13) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編), (1972), p.116
- 14) 向井楠宏:金属製錬プロセスにおける高温界面移動現象 (鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会編), (1991), p.209