

Ferroalloy Production by Smelting Reduction Process with Coke-Packed Bed



板谷 宏

Hiroshi Itaya

鉄鋼研究所 プロセス
研究部製鉄研究室 主
任研究員(課長)・工博



片山 英司

Hideshi Katayama

鉄鋼研究所 プロセス
研究部製鉄研究室 主
任研究員(課長補)



浜田 尚夫

Takao Hamada

鉄鋼研究所 プロセス
研究部 主任研究員(部
長)



佐藤 和彦

Masahiko Sato

鉄鋼研究所 プロセス
研究部製鉄研究室



牛島 崇

Takashi Ushijima

鉄鋼研究所 プロセス
研究部製鉄研究室



桃川 秀行

Hideyuki Momokawa

鉄鋼研究所 プロセス
研究部製鉄研究室 主
任研究員(掛長)

1 緒 言

溶融還元法には、電気炉による合金鉄製造や高炉による鉄製造に比べ、原燃料、設備、環境の面で多くの優位性が期待できる。このため、各国で様々な種類の溶融還元プロセスの開発が進められている¹⁻¹⁰⁾。これらのプロセスの特徴は立地条件やニーズが異なるため必ずしも同一ではないが、以下のような特徴が期待されている。

- (1) 安価エネルギー源の使用
- (2) 塊成化などの事前処理を省略した粉鉱石の直接使用
- (3) プロセスフローの単純化と低設備投資
- (4) 環境問題の低減

当社においても、製鉄分野で開発を進めてきた技術、とくに堅型炉の技術と基礎研究をもとに、合金鉄を製造するコークス充填層型の溶融還元プロセス (STAR プロセス) の開発を進めてきた¹¹⁻¹³⁾。このプロセスは上記の特徴をすべて有し、合金鉄ばかりでなく鉄鉄

要旨

川崎製鉄(株)では低品位コークスと粉鉱石を直接使用して合金鉄を製造するコークス充填層型溶融還元法を開発した。プロセスの特徴はシャフト炉の採用、2段羽口の設置、粉鉱石の直接使用、重力方式による粉体輸送等である。

実験室規模の実験でコークス充填層内での溶融還元挙動、2段羽口の機能、重力式粉体輸送の検討を行い、適正コークス粒径、スラグ組成等の基本操作条件を明確にした。パイロットプラント試験では本プロセスが合金鉄製造に十分適用可能なことおよびメタル中Cr濃度を任意に調整可能なことを確認した。さらにスケールアップと経済性の検討からフェクロム製造コストの大幅削減が可能なることを明らかにした。

Synopsis:

A new smelting reduction process with coke-packed bed (Kawasaki's STAR process) has been developed to produce ferroalloys or pig iron, by using low grade coke and fine ores. The process is characterized by (1) coke-packed bed shaft furnace, (2) installation of two-stage tuyeres, (3) direct use of fine ore without agglomeration, (4) gravitational powder transportation and injection through the upper tuyer, and (5) fluidized bed pre-reduction furnace for full utilization of a by-product gas.

Bench scale tests of smelting reduction, gravitational powder transportation and fluidized bed pre-reduction were carried out independently to confirm the principle and the effectiveness. Campaigns of the pilot plant test for the production of ferrochromium were successfully done in 1986. The scale-up for ferrochromium production of 100 t/d was investigated, and the production cost by the process was shown to be more economical than that by an electric furnace.

の製造も可能で、安価な粉鉱石の直接使用と低強度の劣質コークスの使用に大きな特徴がある。

開発は実験室規模の基礎研究から開始し、1986年にはパイロット規模の実験によりプロセス原理と優位性を実証した。本報告ではプロセスの特徴、開発経過ならびに実験室規模からパイロット規模に至る各種実験結果について報告する。

2 開発経過

当社における溶融還元法とその前段となる予備還元法の開発経過を Fig. 1 に示す。予備還元は粉鉱石の直接使用が本質技術の一つであるとの考えから、一貫して流動層技術の開発を進めてきた。鉄鉱石の流動層還元は1972年から基礎実験を開始し、1976年からのベンチスケール実験では気泡流動層とともに循環型流動層の基本技

* 平成元年3月28日原稿受付

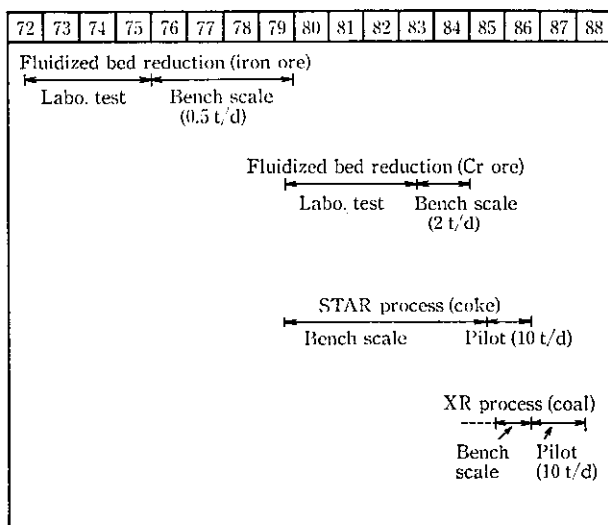


Fig. 1 History of R & D on the smelting reduction process at Kawasaki Steel Corp.

術を確立している。引続き、クロム鉱石の流動層予備還元技術の開発を1979年より開始し、1984年には2 t/d規模の実験で原理の実証と基本技術の確立を行った。一方、コークス充填層型熔融還元は、高温、強還元状態を得やすく、難溶融性、難還元性鉱石の製錬に適しているとの観点から、合金鉄、とくにフェロクロムの製造技術を中心にクロム鉱石の予備還元技術の開発と並行して開発を進めた。1986年にはパイロット規模の実験により合金鉄製造技術を確認した。さらに、当社では石炭と粉鉱石を直接使用できるXRプロセスを開発中である。

3 STAR プロセスの特徴

STAR プロセスの概念を Fig. 2 に示す。STAR プロセスは、

- (1) コークス充填層型の堅型炉
- (2) 2段羽口の設置
- (3) 粉鉱石の直接使用
- (4) 重力による粉鉱の輸送、吹込み
- (5) 粉鉱石の流動層予備還元

が大きな特徴である。なお、プロセス排ガスが十分利用できる立地条件では予備還元を省略することができる。

3.1 コークス充填層型熔融還元炉と2段羽口

熔融還元炉の特徴は、堅型炉の採用、2段羽口の設置、羽口からの粉体吹込みにある。この熔融還元炉内には高炉下部と同様に塊状コークス（粒径的には高炉使用のコークスよりも小さい）の充填層が形成されており、炉下部の高温ガスはこの充填層でコークスと熱交換後排出されるので排ガス温度を低く抑えることができる。炉下部の構造は高炉とほとんど同一のため耐火物の損傷が少なく、スラグと金属の分離も容易である。これらの特徴は鉄浴方式との大きな相異点である。

原料面の特徴は劣質コークスを使用可能な点にある。鉱石は高炉と異なり羽口から吹き込むため、シャフト部で鉱石からの大きな荷重によるコークスの破壊や磨耗、さらにはソリューションロス反応による劣化を考慮する必要がなく、弱粘結炭や微粘結炭から製造した低強度コークスが使用できる。コークス粒径の面からみると、粒径が小さく通気抵抗の大きな鉱石がシャフト部に存在しないため、

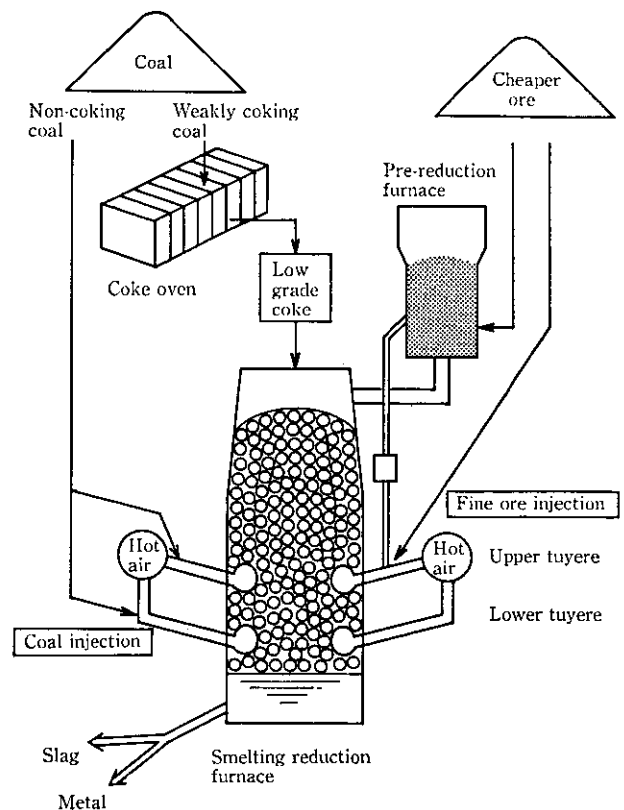


Fig. 2 Process image of STAR process

高炉に比べより小さな粒径のコークスを使用可能である。したがって、低強度、小粒径の劣質コークス使用でも安定操業が可能で、原理的にはコークス消費の削減を目的とした羽口からの一般炭吹込みも可能である。

一方、このプロセスでは2段羽口が重要な役割をはたしている。生鉱石あるいは予備還元鉱石は粉状のまま上段羽口から送風とともに熔融還元炉に吹き込まれる。吹き込まれた鉱石は羽口前のレースウェイ部で一気に溶融し、コークス充填層を滴下する過程で熔融還元され、スラグと金属に分離され炉床に溜まる。この熔融還元過程で多量の熱が消費されるが、送風を上下段の羽口に適切に分配することによって熔融還元の起こる炉下部高温領域の大きさや還元条件を制御し、熱量補償を行うことができる。この炉下部熱供給機能はクロム鉱石のような難溶融性、難還元性鉱石の熔融還元の場合に効果的である。

3.2 粉体の重力輸送、吹込みシステム

粉鉱石とフラックスを熔融還元炉へ供給する方法として、2種類の重力輸送システムを採用している。両輸送システムとも、重力を輸送の駆動力としているため通常の粉体輸送に比べキャリアガスなどのユーティリティが少なく、粉体の輸送速度が小さくて済むため配管摩耗の点で有利である。Fig. 3 に2種類の粉体輸送システムの概略を示す。Fig. 3(a) は生鉱石使用の場合で、ホッパーから切り出された鉱石は重力で羽口近くまで輸送され、羽口吹込管内での詰り防止を目的とした少量のキャリアガスとともに上段羽口から炉内に吹き込まれる。Fig. 3(b) は予備還元を行う場合で、高温の予備還元鉱石を、圧力の低い予備還元炉から圧力の高い熔融還元炉に輸送し、吹き込む必要がある。この逆圧に対しては輸送管中の粉体シールにより対処している。予備還元鉱石は予備還元炉から重力方式により輸送され、熱風とともに羽口から炉内に供給される。粉

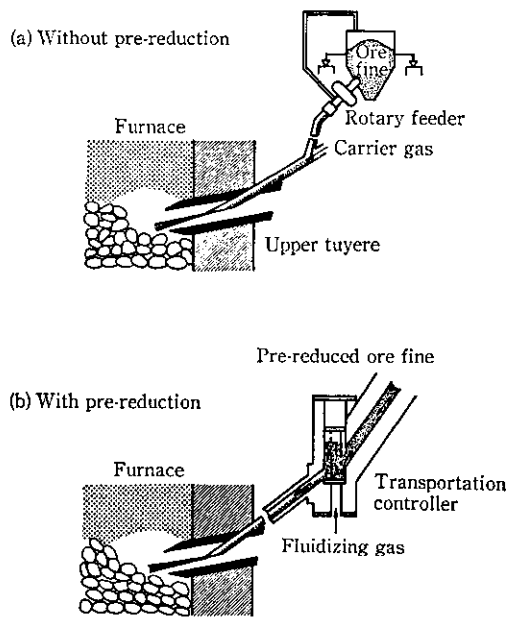


Fig. 3 Schematic diagram of gravitational powder transportation system

鉬石の供給速度は輸送管の途中に設けた粉体流量制御装置で調節する。この方式では高温粉体を取り扱いながら、機械部分がないため冷却の必要がなく、設備面での信頼性が高い。(a), (b) いずれの方式も、キャリアガス流速は5~10 m/sの範囲内に抑え、輸送配管、ノズル、羽口等の摩耗に対処している。

3.3 流動層予備還元

本プロセスでは、後述のパイロットプラント試験により実証したが、予備還元なしにクロム鉬石のような難還元性鉬石を熔融還元することができる。しかし、立地条件によっては熔融還元炉排ガスの用途に制限のある場合や消費エネルギー削減が必要な場合があり、このような場合には予備還元は不可欠な要素となる。

流動層予備還元の有利性は、

- (1) 塊成化なしに粉鉬石をそのまま使用できる。
- (2) 粉鉬石と還元ガスの接触が良好なため鉬石の加熱や還元に必要な時間を短縮できる。

などの点にある。

熱力学的には通常の流動層温度でクロム鉬石をCOやH₂で還元することはほとんど不可能に近い。このため、クロム鉬石はペレットに塊成化し、ロータリーキルンで1300~1400°Cの高温で予備還元されている。

しかし、本プロセスでは、必要熱量を熔融還元炉排ガスで供給し、還元材として炭化水素を使用することにより、還元温度を1100°C程度まで下げてクロム鉬石を流動層予備還元することに成功している。

4 基礎検討およびベンチスケール実験

4.1 コークス充填層での熔融還元挙動

適切なフラックス組成、コークス粒径、2段羽口の間隔を決める上で、コークス充填層中での熔融還元挙動の把握は重要である。X線透過観察装置を設置した小型電気炉を使用し、クロム鉬石の溶

融、還元、滴下、泡立ち等の挙動とフラックス組成および量の影響を調べた。熔融還元挙動は温度、フラックス、コークス粒径などで大きく変化することが観察された。コークス粒径やフラックスの条件が適切な場合には、供給されたクロム鉬石は2分程度で溶融し、コークス充填層内を泡立ちながら滴下し熔融還元される。フラックスの条件が悪い場合には極端なケースではクロム鉬石の溶融さえも起こらない。このX線透過観察による実験からはフラックス組成の重要性とともにコークス粒径の重要性も明らかとなった。すなわち、コークス粒径がある程度以上小さくなると充填層での通液性が悪化し、鉬石とフラックスから生成した融体は充填層内を適下せず熔融還元そのものが進行しなくなる。Fig. 4に鉬石とフラックスの溶融物の静的ホルドアップとコークス粒径の関係を示すが、ホルドアップ量はコークス粒径に大きく影響される。この結果は別途実施した水モデル実験の結果ともほぼ一致しており、コークス粒径は14 mm以上が望ましいことを示唆している。

Fig. 5はコークス充填層内での融液の平均滞留時間と鉬石供給速度の関係を示す。平均滞留時間は基本的には鉬石供給速度、コークス粒径、充填層高さ、熱供給の影響を受ける。平均滞留時間は鉬石供給速度の増加とともに一時的に低下するが、さらに供給速度を上げると急激に増大する。この現象は熔融還元の吸熱反応を補償する熱供給の不足によるもので、逆に本プロセスの2段羽口の有利性を

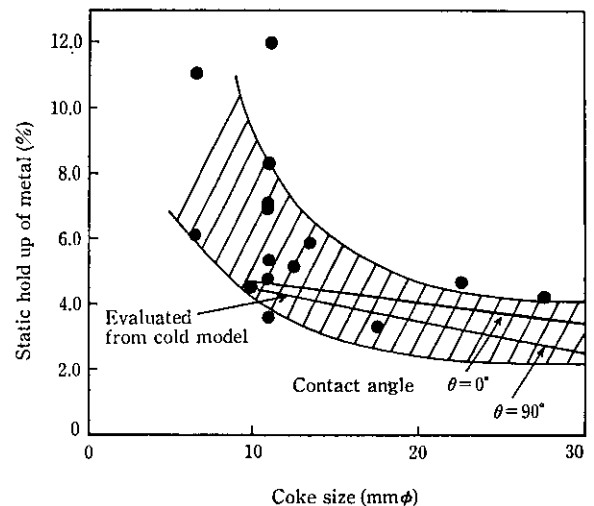


Fig. 4 Effect of coke size on the static hold up of metal

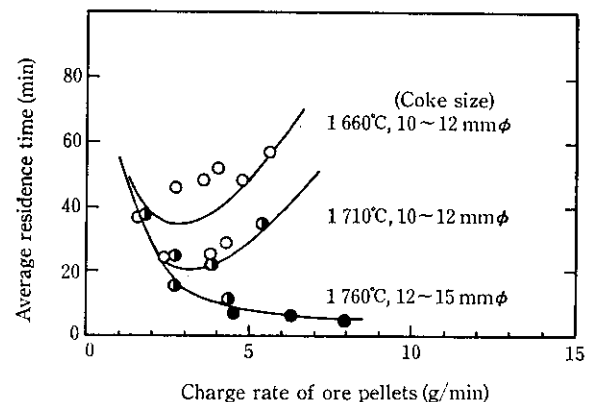


Fig. 5 Effect of the charging rate of ore on the average residence time in the coke-packed bed

示唆する。すなわち、この問題は上下段の羽口に分配する酸素富化量あるいは熱風量を適切に調整して溶融還元帯への熱供給を制御すれば容易に解決することができる。

4.2 ベンチ規模での溶融還元実験

前述の基礎検討結果、コークス充填層での溶融還元、2段羽口による熱供給の原理を確認するため、Fig. 6 に示すベンチ規模の炉で実験を行った。炉の形状は内径 400 mm、有効高さ 2350 mm で上段羽口 1 本と下段羽口 3 本を設置してある。粒径 10~15 mm のコークス充填層を形成させ、炉内を十分昇熱後、約 600°C に加熱したクロム鉱石を上段羽口より N_2 ガスとともに供給した。鉱石供給速度は羽口前での溶融状況を観察しながら調整した。この実験では送風中の富化酸素、クロム鉱石の予備還元率、フラックス組成の影響を検討した。実験結果の一例を Fig. 7 に示す。スラグ中の Cr_2O_3 濃度は鉱石供給速度の増加とともに増大し、送風中の富化 O_2 濃度の増加により減少した。この傾向は溶融還元の吸熱反応に対して供給熱量が十分か否かによるものである。一方、スラグ中の Cr 濃度は通常の電気炉による Cr 製錬スラグよりも低くなる結果を得

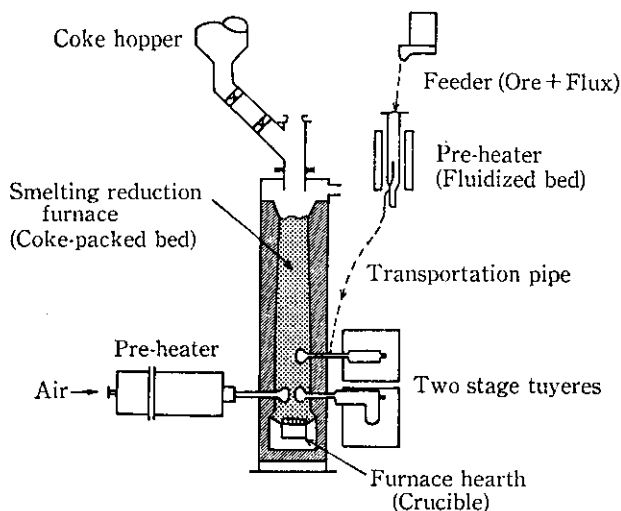


Fig. 6 Schematic diagram of the bench scale smelting reduction furnace

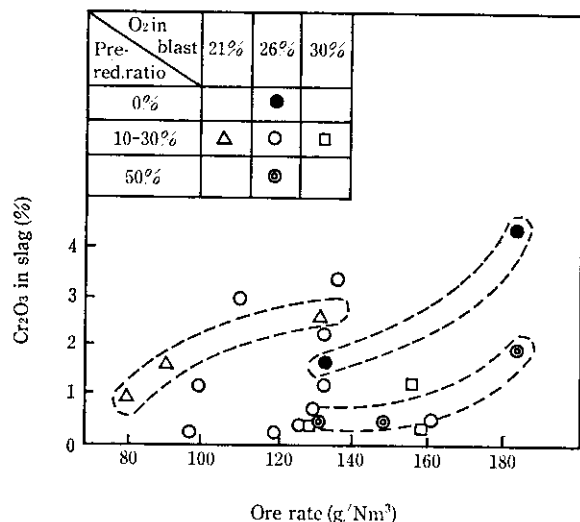


Fig. 7 Effect of the ore injection rate on Cr_2O_3 content in slag

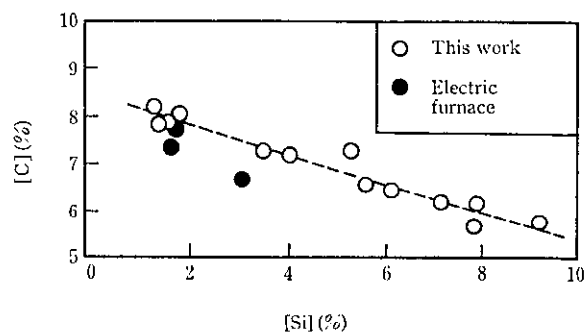


Fig. 8 Relation between C and Si content in metal

ている。Fig. 8 に生成メタル中の C と Si の関係を示す。本実験の範囲では Si は 1~10% の範囲で変化し、通常の電気炉製錬の C と Si の関係はほぼ同一になっており、コークス充填層での Cr 鉱石の溶融還元挙動は電気炉の場合とほぼ同じものと推察される。

4.3 重力方式による粉体輸送

STAR プロセスの特徴の 1 つは上段羽口からの粉体（鉱石とフラックス）吹込みにある。通常の気流による粉体輸送では、鉱石のような硬い粉体の場合は配管の摩耗が問題で、とくに高温粉体の輸送ではより一層深刻な技術課題となる。プロセス実現にはこの問題はぜひとも解決しなければならない。そこで、Fig. 9 に示す冷間実験装置で、重力方式による粉体輸送技術の開発を行った。ホッパーとコンテナを予備還元炉と溶融還元炉とみなした。粉体供給量は輸送管の途中に設けた制御装置（小型の流動層）で調整した。この実験では制御装置に使用する流動化ガス量、輸送管角度、 (θ_1, θ_2) 、逆圧に対する粉体シール高さなどの影響を検討した。輸送角度として θ_1 は 45~75° の範囲に、 θ_2 は 35° 以上とすれば良好な

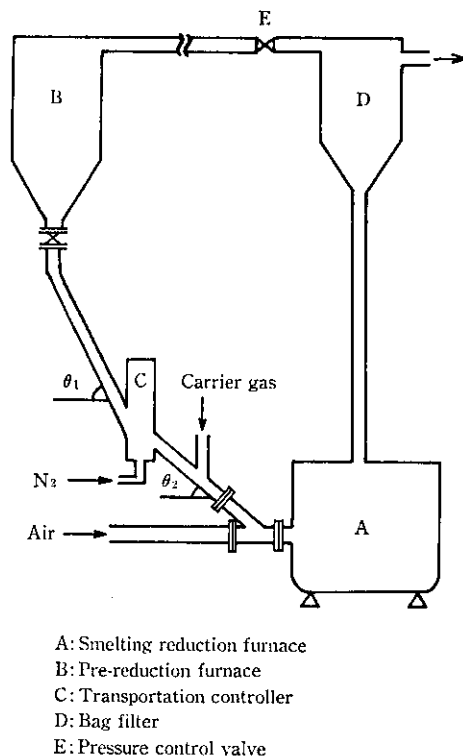


Fig. 9 Experimental apparatus for the gravitational powder transportation

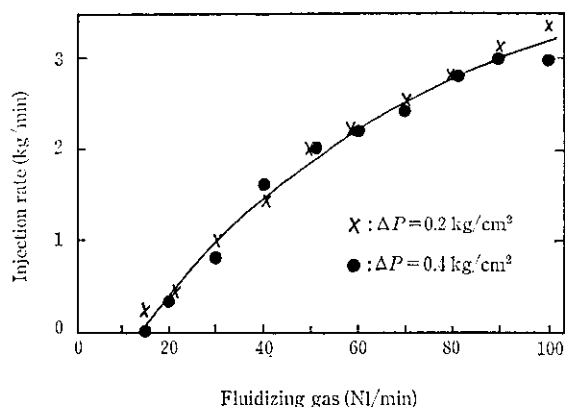


Fig. 10 Influence of the fluidizing gas amount on the ore injection rate

輸送が可能である。これ以外の角度にすると安定輸送は保証されない。Fig. 10 に制御装置の流動化ガス量と粉体供給量の関係を示すが、逆圧 ΔP の大きさに基づき流動化ガス量調整により粉体供給量を精度よく制御可能である。また、実験から、 $70 \sim 150 \text{ kg/m}^3$ の高い固気比で、しかも 10 m/s 以下の低流速でも良好な粉体輸送が可能であった。以上のように、重力を利用した粉体輸送は予備還元炉と溶融還元炉間の逆圧に抗して高精度な粉体輸送ができ、機械部分が無いため高温での信頼性が高い。

5 パイロットプラント実験

パイロットプラントの概要と概観を Fig. 11 と Photo 1 に示す。炉は炉床径 1.2 m で 3 組の上下段羽口を設置してある。炉体プロフィール、2 段羽口間距離、コークス粒径、フラックス組成、酸素富化等の操作条件は基礎研究の結果に基づき決定した。1986 年に Table 1 に示す 5 回の実験操作を実施し、低品位コークスと粉鉄石を直接使用してフェロクロムや鉄鉄など数種類のメタルを溶製した。なお、本試験では発生ガスの有効利用が可能な立地条件を前提としたため予備還元は実施していない。主要な試験結果は以下のごとくで

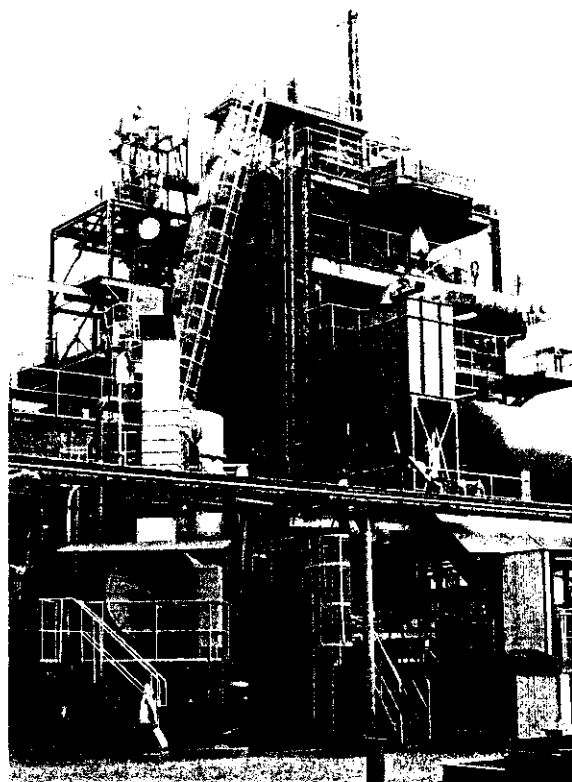


Photo 1 External view of the pilot plant

ある。

メタル中の Cr 濃度はクロム鉱石と鉄鉱石の混合比調整により任意に変更可能であった。操作条件は製造するメタルの種類に応じて変更したが、とくにスラグ組成は安定操作維持の上で重要なため鉄種ごとに最適な粘度と融点を確保できるよう SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 濃度を調整した。

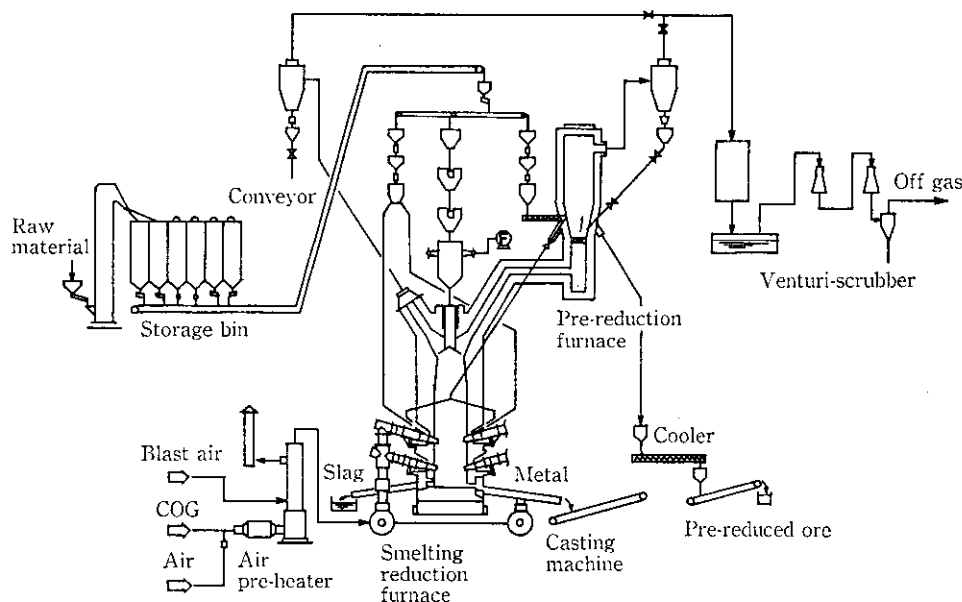


Fig. 11 Schematic diagram of the pilot plant

Table 1 Operation tests of pilot plant

Test campaign	Date (1986)	Period (day)	Produced metal
1 st	April	10	Pig iron
2 nd	June	14	Pig iron Cr-pig iron
3 rd	July-Aug.	14	Pig iron Cr-pig iron Ferrochromium
4 th	Sept.-Oct.	14	Pig iron Cr-pig iron Ferrochromium
5 th	Nov.-Dec.	12	Ferronickel Cr-Ni-pig iron

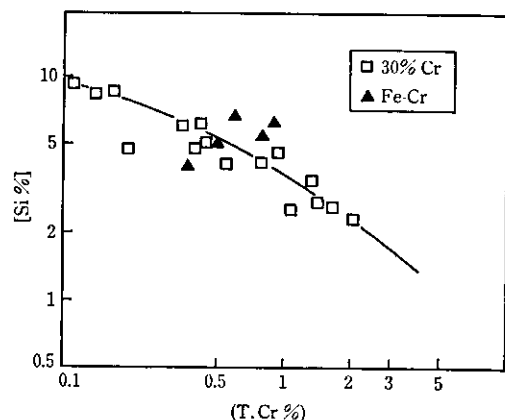


Fig. 12 Relation between Si content in metal and T. Cr in slag

Fig. 12 にメタル中 Si 濃度とスラグ中 Cr 濃度の関係を示す。炉の熱的狀態を反映する Si 濃度の低下とともにスラグ中 Cr 濃度は増加し、Cr 歩留りは低下した。しかし、本法での Cr 歩留りは同一 Si 濃度で比較すると従来の電気炉法よりも良好である。

スラグ-メタル間の S 分配では CaO/SiO_2 が 1.0~1.2 の比較的低塩基度での製錬にもかかわらず良好な脱硫能が得られている。クロム鉱石の製錬では銑鉄製造に比べ必然的にスラグ量が多くなるため、メタル中の S は実機においても全く問題はないと予想される。

一方、炉頂ガス温度は 700~1000°C の範囲で変化したが、この変化はメタル中の Cr 濃度には依存せず、コークス比によりほぼ一義的に整理できることが明らかとなった。実機操作ではパイロットプラントと異なり熱損失が大幅に減少するためコークス比と炉頂ガス温度の大幅低下が期待される。その他、パイロットプラント試験では重力式粉体輸送の適正条件、上下段羽口の風量分配および富化酸素量の効果、炉熱制御方法などの検討を行い、プロセス原理を確認するとともにフェロクロムのような合金の製造に十分適用可能なことを確認した。

6 スケールアップと経済性

溶融還元炉のスケールアップには、溶融還元に必要な熱量と供給熱量の関係、操業条件と設備条件の影響を明らかにすると同時に、溶融還元領域についても考慮する必要がある。そこで溶融還元炉を Fig. 13 に示す 3 領域に分割し、領域 2 での部分熱収支から熱利用比パラメータ E_t を導入してスケールアップを検討した。

$$E_t = Q_M / Q_2$$

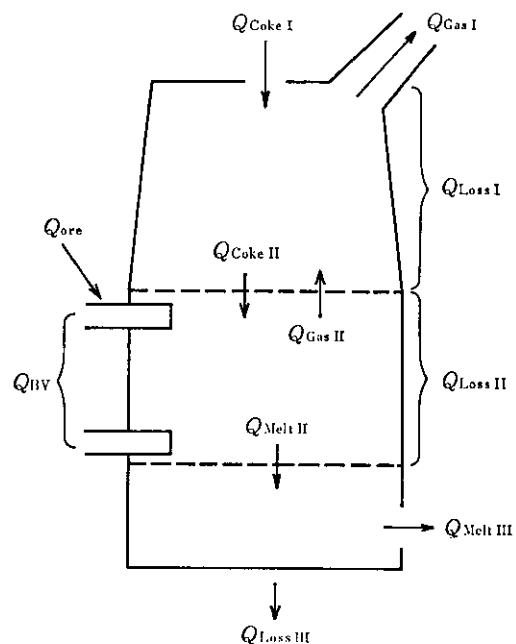


Fig. 13 Outline of the heat balance model

Table 2 An example of heat balance and parameter E_t of the pilot plant test

	Zone I		Zone II		Zone III	
Input	4 890 kcal/h		8 930 kcal/h		980 kcal/h	
Out put	Q_{Gas}	3 060	Q_{H}	3 230	Q_{Melt}	940
	Q_{Loss}	320	Q_{Loss}	810	Q_{Loss}	40
	Q_{Coke}	1 510	Q_{Gas}	4 890	—	—
	Total	4 890	Total	8 930	Total	980

$$E_t = \frac{C}{A - B} = 0.40$$

Q_M と Q_2 はそれぞれ溶融還元に必要な熱量と領域 2 に供給される熱量である。ここで E_t は 2 段羽口間に供給される熱の実質的な利用効率を示しており、炉の生産性を決定する重要因子である。Table 2 にパイロットプラント実験の各領域の熱収支と E_t の一例を示す。さらに、操業条件と設備条件の影響を評価するため、パラメータ P を導入し、 E_t と P の関係について検討した。

$$P = f(L/G, n, D_r, a, H, A)$$

n : 2 段羽口の組数

D_r : レースウェイ深さ (m)

a : コークス充填層の有効比表面積 (m^2)

H : 2 段羽口間隔 (m)

A : 炉床面積 (m^2)

L : 生成溶融物量 (m^3/h)

G : ガス量 (Nm^3/h)

L/G は高炉の熱流比に相当する因子であり、 P は操業条件と設備

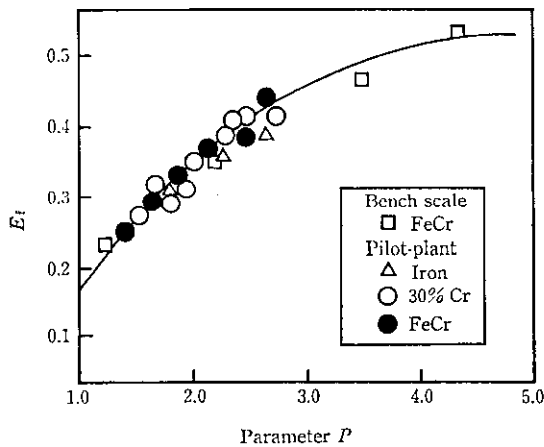


Fig. 14 Relation between E_t and parameter P

条件の関数である。Fig. 14 にベンチ規模実験とパイロット実験について E_t と P の関係を整理して示した。設備規模、製造金属の種類によらず P により E_t の推定が可能であり、炉のプロファイルや操作条件の設計ができる。Fig. 15 はこの関係から設計した 100 t/d 規模のフェクロム製造炉の例で炉容は約 150 m³ である。図から既存高炉を溶融還元炉に容易に改造できると考えられる。さらに、熱物質収支にもとづく実機のシミュレーションを行った結果、コークス原単位はパイロット規模の約半分まで低下できると予想され、溶融還元炉の排ガスを控除すると既存の電気炉に比べ操業コストは 25~50% 程度削減できると推定された。また、この製造コストは、低品位コークスや、より安価な鉬石の使用により、さらに低減できる可能性もある。

7 結 言

川崎製鉄(株)では種々の基礎研究およびパイロットプラント試験により粉鉬石と劣質コークスを使用して合金鉄を製造可能なコークス充填層型溶融還元プロセス (STAR プロセス) を開発した。得られた結果は以下のとおりである。

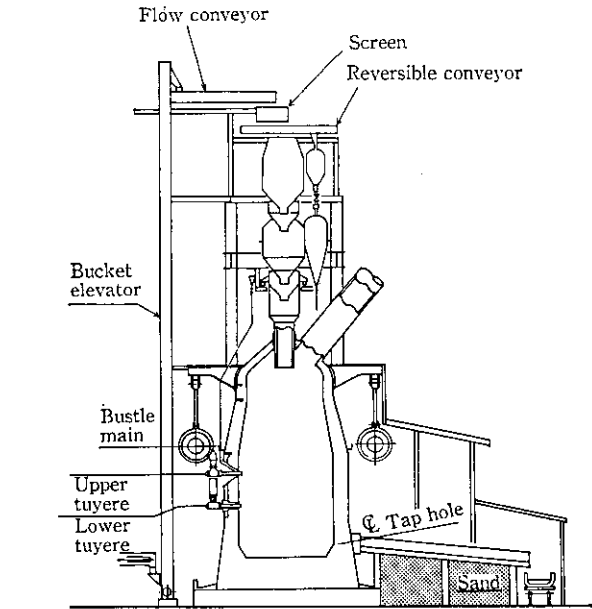


Fig. 15 An example of the smelting reduction furnace designed for the 100 t/d production of ferrochromium

クス充填層型溶融還元プロセス (STAR プロセス) を開発した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 安定操業を維持するにはスラグ成分調整による粘度と融点の調整が重要である。
- (2) 粉鉬石を安定して溶融還元炉に供給する重力式粉体輸送の基本技術を確認した。
- (3) スケールアップに必要な操業条件と設備条件は熱利用比パラメータにより評価可能である。
- (4) 実機のシミュレーション結果からフェクロム製造コストは従来法に比べ 25~50% の削減が期待される。

参 考 文 献

- 1) R. Hauk, J. Flickenschild, and E. Ottenschläger: 5th Process Tech. Conf. Proceedings, 6 (1987), 1031
- 2) K. E. Jensen: *Stahl u Eisen*, 72 (1952) 23, 1466
- 3) F. Eulenstein and A. Krus: *Stahl u Eisen*, 57 (1937) 1, 6
- 4) A. N. Whiting and A. G. Raper: *Steel Times*, 189 (1964) Oct., 492
- 5) A. Ramacciotti, B. Imberti, V. Giordano and C. Borgianni: *Stahl u Eisen*, 98 (1978) 7, 329
- 6) S. Eketorp: *鉄と鋼*, 61 (1975) 14, 3156
- 7) J. Hartwig, D. Neuschütz, and D. Radke: Seminar on the Economic Problems Related to the Creation of Steel Plants Using Direct Reduction, Noordwijkerhout, Netherlands, (1983) May
- 8) Anon: *Steel Times International*, 8 (1984) 2, 41
- 9) E. Bengtsson and B. Widell: *Iron & Steelmaker*, 8 (1981) 10, 30
- 10) H. G. Herlitz and S. O. Stanten: *Iron Steel Eng*, 62 (1985) 8, 64
- 11) T. Hamada, Y. Takada, H. Katayama, S. Takeuchi, and T. Fukutake: 5th IISC, Washington D. C., April (1986), 19
- 12) T. Hamada, S. Takeuchi, K. Igawa, H. Katayama, H. Itaya, and K. Nakanishi: "Pyrometallurgy '87", The Inst of Mining Metallurgy, London, Sept. (1987), 435
- 13) T. Hamada, Y. Takada, K. Igawa, H. Katayama, S. Takeuchi, T. Fukutake and K. Nakanishi: Proc. Shenyang Int. Sump. Smelting Reduction, Shenyang, Chinese Soc. Metals, Oct. (1986), 272