

技術報告

UDC 669.181.4 : 537.525.1 : 669.094.1 : 669.094.517

水素-アルゴン・プラズマによる溶融酸化鉄の還元および脱りん*

中村 泰**・井藤三千寿***・石川 英毅****

Reduction and Dephosphorization of Molten Iron-oxide with Hydrogen-Argon Plasma

Yasushi NAKAMURA, Michihisa ITO, and Hidetake ISHIKAWA

Synopsis:

Iron oxide (Whyalla ore) of 300~700 g charged in a water-cooled iron vessel was melted down by argon plasma, and then reduced by plasma of 10~50% H₂-Ar mixtures. The flow rate of mixture was 10 l/min and the electric power was 15 kW. The result showed that the reduction degree of iron oxide was determined as a linear function of the ratio of hydrogen amount used to the weight of iron oxide charged. The utilization efficiency of hydrogen for the reduction reaction was found to be 50~70%, which was higher than the equilibrium values for H₂-H₂O-Fe-Fe_xO system below 3000°K. Such a high efficiency would result from strong reactivity of hydrogen atom which was formed by the thermal dissociation of hydrogen molecule in the plasma.

Phosphorus behaviour during the reduction of molten iron oxide containing P₂O₅, CaO, SiO₂, and Al₂O₃ was examined. The calculation of material balance for phosphorus indicated that phosphorus was transferred out of the reactor. The amount of phosphorus transfer was found to increase exponentially with respect to the reaction time. The transferred amount decreased with increasing value of CaO/(SiO₂+Al₂O₃) ratio.

としたものである。

1. 緒 言

プラズマを利用した各種酸化物の熱分解,あるいは還元の研究が種々試みられている¹⁾²⁾。水素プラズマを用いた鉄鉱石の還元実験も,既に報告されているが^{3)~6)},いずれも,非移行型のプラズマ・ジェット中へ鉄鉱石粉末を吹き込む方法である(連続反応器)。鉱石量に対して還元ガス量が圧倒的に多い条件で行われている。しかも,粉体のプラズマ通過時間は,非常に短くならざるを得ない。このため水素の利用効率,生成金属鉄の組成,還元進行状況等が明確でない点が多い。そこで著者らは,約10年前から移行型のプラズマ・トーチを自製し,水冷した鉄製のつぼ内で,鉄鉱石をAr-H₂混合ガスプラズマを照射して溶融還元する実験(バッチ反応器)を実施した。また研究の途中で溶融還元の際して,同時に気化脱りん反応が進行することを見出した。本技術報告は,これらの実験から得られた諸事実を提示し,将来のプラズマ溶融還元技術の発展に資することを目的

2. 実 験 装 置

実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。プラズマはトーチと試料間に発生する移行型プラズマである。電源は定格 500 A-40 V の TIG 溶接電源 2 台を直列に接続して用いた。プラズマ用ガスは市販ボンベ充填ガスをそのまま使用した。Ar は純度 99.999% 以上,露点 -70°C 以下, H₂ は純度 99.99% 以上,露点 -57°C 以下の高純度ガスである。ガス流量の測定には,Ar はフローメータを用い, H₂ は乾式ガスメータを用いて測定した。

水冷するつぼは鉄製で,底部直径 70 mm,上部直径 85 mm,深さ 45 mm である。つぼ上部には鉄製の円筒フードが置いてある。実験中はフード下部から,パージガスとして Ar を 15 l/min 流した。

プラズマ・トーチは全長 800 mm,水冷銅製で,設計・製作とも自家製である。トーチ・ノズル部は直径

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1980)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所(現:生産技術研究所) (Fundamental Research Laboratories, now Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

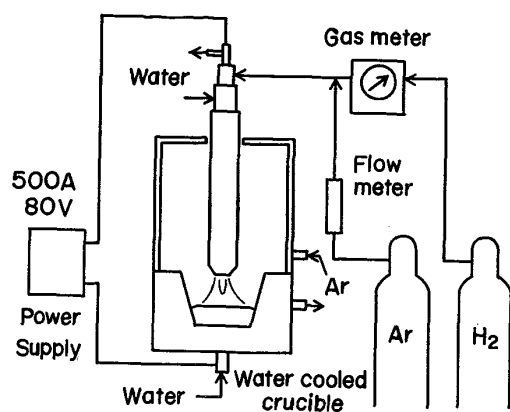


Fig. 1. Experimental apparatus.

10 mm, 長さ 12 mm で, 消耗, 破損した場合はノズル部のみ交換が可能である。陰極は直径 5 mm のタングステン棒を使用した。プラズマ・アークはトーチ陰極と水冷モールド内の試料(陽極)間に発生する。プラズマ・アークの発生開始は非接触で, 陰極-陽極間に高周波を印加して発生させる。

3. 実験方法

3.1 溶融還元実験

実験は, 水冷るつば内のあらかじめ秤量した鉄鉱石焼成ペレットを, 移行型のアルゴン・プラズマにより溶融する。予備実験により, 鉱石量 500 g の場合, 10 min 間のアルゴンプラズマの照射により, 鉱石全量が溶融することを確認した ($\text{Ar}=10 \text{ l/min}$, 300 A-30 V)。

鉱石が全量溶融した時点で, Ar プラズマを $\text{H}_2\text{-Ar}$ 混合ガスプラズマに切り換える。切り換えは Ar , H_2 各々の流量を見ながら手動で行った。プラズマ条件は, アーク長 30 mm 一定とし, プラズマアークへの供給電力がほぼ 15 kW となるように, 電流 250~350 A, 電圧 40~60 V の範囲で調整しながら実験した。

プラズマ用の $\text{H}_2\text{-Ar}$ 混合ガス流量は, 10 l/min 一定とし, 混合ガス中の水素濃度を 10, 30, 50% と変化させて実験した。

使用した鉄鉱石はワイヤラ鉱石ペレットで, 比較的高純度な鉱石である。あらかじめ 1300°C で 3 h, 大気中で焼成し実験用試料とした。焼成後のペレット組成が Table 1 に示してある。

所定の時間還元実験を行なった後, 試料は Ar 雰囲気下で冷却する。ついで, るつば中の全試料の重量を測定する。上部からの目視観察によれば, 還元中の溶融酸化鉄表面はジェット直下で凹みを生じ, 泡立ちもみられ, かなりの攪拌状態といえる。生成した金属鉄は, 鉄製るつば底部に大部分凝集している。表面に付着した未還元

Table 1. Composition of Whyalla ore. (after heat-treating at 1300°C for 3h)

T.Fe	M.Fe	Fe^{++}	SiO_2	
66.04	<0.1	7.98	2.83	
Al_2O_3	CaO	MgO	P	S
1.43	0.26	0.23	0.011	0.003

酸化鉄は, たがねを使用して剥離した後重量を測定し, 凝集金属鉄量とした。

重量測定後の金属鉄および酸化鉄(スラグ)は, 各々中心部近傍より分析試料を採取した。金属鉄の酸素分析は JIS Z 2613 にもとづく不活性融解ガスクロマトグラフ法によった。酸化鉄の分析は JIS M 8121 により T.Fe を, JIS M 8213 により M.Fe, Fe^{++} を分離定量し, 物質収支計算により Fe^{+++} を求めた。

3.2 気化脱リン実験

Ar プラズマで鉄鉱石を溶融した後, 溶融酸化鉄中のリン濃度にして 0.1~0.2% に相当するリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) およびスラグ成分を調整する添加剤を投入した。リン酸カルシウムは粉末状の試薬で, 葉包紙に包んで投入した。スラグ添加剤としては, CaO は塊状の試薬を, SiO_2 および Al_2O_3 は粉末状の試薬をペレット状に成型・乾燥したものである。組成を均一に溶融するために, Ar プラズマ照射をさらに 5 min 間継続した。石英管または鉄棒で溶融鉄鉱石を採取する。採取した試料は化学分析を行い, 溶融酸化鉄のリン初期含有量を求めた。試料採取後ただちに H_2 を導入し, 溶融酸化鉄の還元を開始した。

実験の方法, 条件は先に述べた還元実験に準じた。酸化鉄中および金属鉄中のリン分析は, 自動吸光光度法によった。

4. 結果と考察

4.1 鉄鉱石の溶融還元

還元後の金属鉄, スラグ(未還元酸化鉄)の重量および分析値から物質収支計算により除去酸素量を求めた。原料鉱石の酸素量, 還元後スラグの酸素量はいずれも酸化鉄として鉄と結合した酸素のみを対象とし, 鉱石中の脈石成分の還元は無視した。

4.1.1 還元の進行

Fig. 2 に還元に伴う酸化鉄中の Fe^{++} , Fe^{+++} 含有量の推移を示した。実験は鉱石量 500 g, 水素濃度 30% (3 l/min) で行なったものである。原料鉱石ペレットの組成は, Fe^{++} 7.98%, Fe^{+++} 58.06% であるが, 還元開始

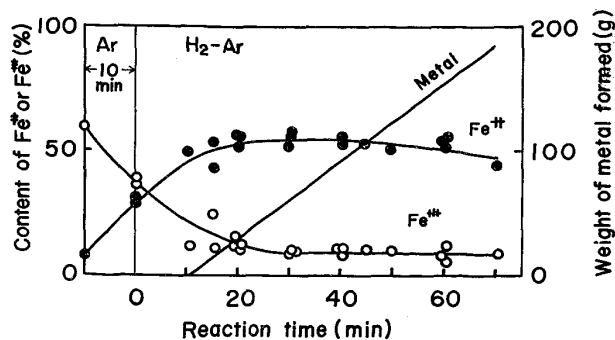


Fig. 2. Change in the content of Fe^{2+} and Fe^{3+} with the reaction time. (weight of ore charge : 500 g, gas composition : 30% H_2 -Ar, and no addition of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

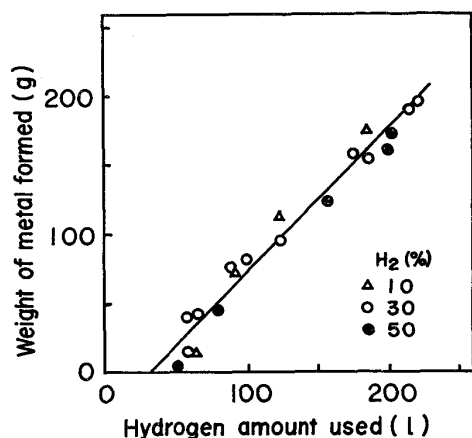


Fig. 3. Relation between the weight of metal formed and the hydrogen amount used.

前 10 min 間の Ar プラズマでの溶融により、溶融酸化鉄はおよそ Fe^{2+} 30%, Fe^{3+} 35% の組成になる。Ar プラズマ溶融のみでの Fe^{2+} , Fe^{3+} 含有量の推移は、120 min まで行つたが 10 min 以降はほぼ組成変化なく推移する。10 min 間で鉱石が全量溶融することから、鉱石の熱分解反応は鉱石の溶解過程で終了し、溶融状態の酸化鉄浴では進行していないものといえる。

水素の導入と共にさらに還元が進行し、溶融酸化鉄中の Fe^{3+} 濃度は急激に減少して、還元開始後 20 min で 10% まで低下する。一方 Fe^{2+} 濃度の増加は 20 min で 55% に達する。20 min 以降は Fe^{2+} , Fe^{3+} 共わずかに減少しながら推移する。一方水素使用量に対する生成金属鉄の重量変化は Fig. 3 に示してある。実験条件は上記と同一である。横軸の水素使用量は乾式ガスメータによる実測水素量である。縦軸の生成金属鉄の重量は、塊状金属鉄と化学分析で求めたスラグ中の金属鉄との和で示している。目視ではスラグ中に粒鉄の存在は認められない。分析で求めたスラグ中金属鉄濃度は本

実験の範囲ではいずれも 5% 以下である。生成金属鉄に占めるスラグ中金属鉄の割合は還元初期には大きい。還元率 50% 以上ではスラグ中の金属鉄量は生成金属鉄の 10% 以下である。したがって還元率の高い領域では大部分の金属鉄はるつば底部に集積しているといえる。水素使用量約 30 l まで金属鉄は生成せず、以降水素使用量の増加に伴って直線的に金属鉄が生成する。

4.1.2 水素効率

物質収支計算より求めた除去酸素量から還元率を求めた。

$$\text{還元率}(\%) =$$

$$\frac{\text{還元により鉄酸化物から除去された酸素量}}{\text{鉱石中鉄酸化物の酸素量}} \times 100$$

プラズマガス中の水素濃度 30% における単位鉱石量あたりの水素使用量と、還元率の関係が Fig. 4 に示してある。同一水素濃度において、水素使用量の増加に伴って還元率は直線的に増大する。還元開始前の熱分解による除去酸素量は約 18% の還元率に相当する。

除去酸素量から計算した還元を利用された水素量と、実測した水素使用量の関係が Fig. 5 に示してある。図

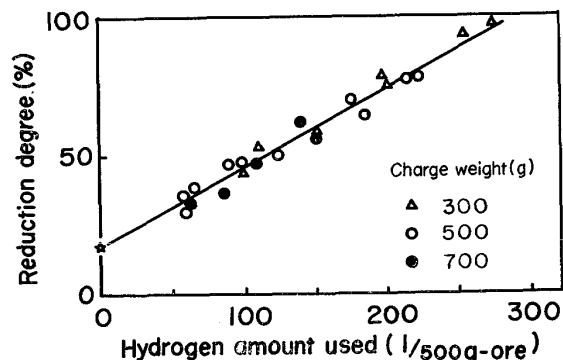


Fig. 4. Plot of the reduction degree against the hydrogen amount used with 30% H_2 -Ar plasma.

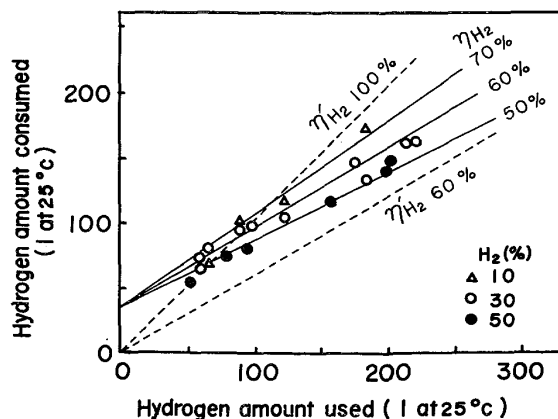


Fig. 5. Comparison of the hydrogen amount consumed by reaction with that used as the plasma gas. Iron oxide of 500 g was used.

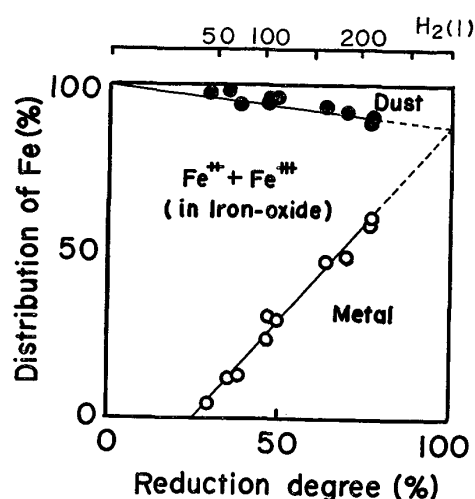


Fig. 6. Relation between the distribution of Fe and the reduction degree with 30% H_2 -Ar plasma.

中点線は見掛けの水素効率 (η_{H_2}) を示すが、本実験の結果は 70~100% に達している。Ar プラズマ熔融による熱分解除去酸素量を考慮すると、本実験範囲での水素効率 (η_{H_2}) は 50~70% と高い値を示している。図の点を詳細にみると、プラズマガス中の水素濃度の増加は、水素効率を若干低下させる傾向にある。

4.1.3 ダストおよび金属鉄

Fe が金属鉄、未還元酸化鉄、ダストに分布している割合を求めた。この分配比は還元率で変化する。Fig. 6 は鉱石量 500 g、水素濃度 30% の還元実験の結果を示している。分配比は物質収支計算より求めたもので、収支計算上の不明分は全量ダストとして系外に逃げたものとみなした。Fig. 6 から 100% 還元が進行した場合の最大ダストロス は 10% 程度である。

水素プラズマ熔融還元は還元剤による汚染がないため、非常に高純度な金属鉄が得られる。ただし、酸素濃度は高いレベルになる欠点がある。Table 2 に本実験結果により得られた金属鉄組成の代表例を示した。

4.1.4 水素プラズマ還元の特徴

水素プラズマによるバッチ式熔融還元法に関する冶金反応は、前記の実験結果から、かなり明らかになった。その最大の特徴は Fig. 5 に示すように、水素の利用効率が 50~70% の高い値になった点で、重要な結果である。

熱力学データ⁷⁾ から 3000°K 以下における Fe-Fe_xO-

Table 2. Chemical composition of metal formed.

C	Si	Al	O	P	S
0.002	<0.03	0.007	0.152	0.003	0.005

H_2 - H_2O 系平衡関係を計算すると、平衡水蒸気濃度は 45% 以下である。一方金子ら⁸⁾ は金属鉄の場合、反応場所の平均温度として 2300~2350°K が上限であり、火点の温度はさらに高いであろうと報告している。表面温度は冷却条件、攪拌状況、熱伝導率などにも依存すると考えられるが、本実験の場合 3000°K 以下と仮定するならば、本実験で得られた水素の利用効率の値は平衡から期待される値よりも高い。水素の利用効率が高い理由のひとつは、超高温ガスのため、解離して生成した水素原子によつて、通常の平衡値を越えることになった結果と思われる。他の理由として次のようなことが考えられる。融体表面はほぼ金属鉄と分離した状態とみられる。したがつて酸化鉄のみが常に水素ガスと接触しているため見掛け上利用効率が高くなる。この点に関してはさらに検討する必要がある。

バッチ式プラズマ還元の他の特徴は、Fig. 4 に示したように、水素流量一定の場合、還元率は鉱石当たりの水素使用量にのみ比例する点である。この単純な関係は、化学反応速度は非常に大きく、プラズマガスの供給が律速段階になっていることを示唆している。

以上の反応性の特徴は、水素プラズマによる熔融還元法を考える上で、装置のコンパクト化、反応の制御性を容易にする方策を与えるものと思われる。

4.2 気化脱りん

4.2.1 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加の結果

熔融還元後の物質収支計算から、スラグにもメタルにも残留していないリンの不明分が生ずる。Fig. 7 は物質収支計算より求めた金属鉄および酸化鉄中に残留して

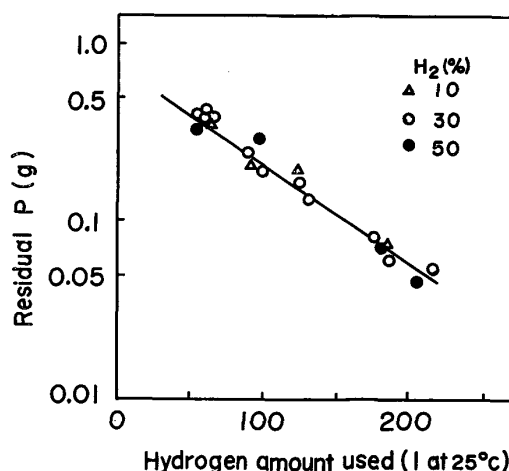


Fig. 7. Decrease of the weight of residual phosphorus with hydrogen amount used. $Ca_3(PO_4)_2$ of 2.5 g was initially added into molten iron oxide of 500 g. No addition of CaO , SiO_2 and Al_2O_3 was made.

いるリンの全量と水素使用量の関係が示してある。プラズマガス中の水素濃度に依存せず、水素使用量の増加に伴ってリンの残留量が減少する。別の表現をすると、還元率の上昇と共に残留量が低下する。物質収支計算によるリンの不明分は、還元過程で気相に除去されたものとみなされる。還元率が70%以上になると、気相に除去されたリン量は、装入した量の90%に達する。ちなみにプラズマトーチ先端に付着した極微小粒径のダストの分析結果の1例を示すと、 $P=4.0\%$ 、 $T\cdot Fe=50.24\%$ 、 $Fe^{++}=28.54\%$ 、 $M\cdot Fe=12.82\%$ であつた。このチャージの計算上の全ダスト量は37.6g、気化脱リン量は0.4gである。したがってダスト中の平均リン含有量は約1%となる。トーチ先端に付着したダスト総量(1.2g)中のリン含有量が計算上の平均含有量より高いが、これらの事実は明らかにリンがるつば外に放散していたことを示している。

4.2.2 スラグ成分の影響

スラグ成分としてCaOのみを添加した場合の、気化脱リン率におよぼすCaO添加量の影響がFig. 8に示してある。反応時間はいずれも60minである。CaO添加量の増加に伴う還元率の低下はわずかであるが、気化脱リン率は急激に減少する。Fig. 8に示した各チャージの60min還元後のスラグ組成をTable 3に示した。

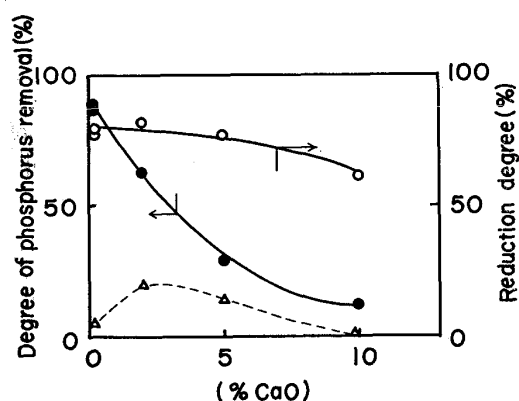


Fig. 8. Effect of CaO addition on the degree of phosphorus removal. The reaction time was 60 min.

Table 3. Chemical composition of slag in CaO addition experiment. The reaction time was 60 min.

CaO addition	Composition							
	T.Fe	Fe ⁺⁺	M.Fe	P	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
0	62.52	52.02	2.91	0.009	1.45	7.74	5.12	0.56
2.5	47.38	35.43	0.55	0.045	12.72	12.50	7.36	0.86
5	47.91	34.07	1.23	0.13	15.65	9.84	3.25	0.63
10	52.70	39.10	1.67	0.14	23.45	5.24	3.36	0.20

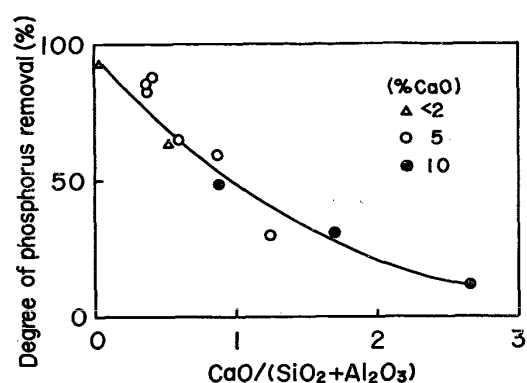


Fig. 9. Effect of $CaO/(SiO_2+Al_2O_3)$ ratio on the degree of phosphorus removal. The reaction time was 60 min.

CaO 無添加 (鉄鉱石のみ) の場合、熔融酸化鉄中のリンは85~90%が気相に除去され、3~5%がメタルへ移行する ($[\% P] = 0.02 \sim 0.03$)。しかしながらCaOを10%初期添加したチャージでは、60min還元後の気化脱リン率は12.3%、メタルへ移行したリンは0.5% ($[\% P] = 0.0026$ に相当)で、87.2%のリンが還元後スラグに残留する。メタルへ移行したリンの割合(%)を図中点線で示した。同様にしてSiO₂、Al₂O₃を各々単独で10%まで添加した実験では、SiO₂、Al₂O₃共還元率、脱リン率のいずれにも影響しない*。

CaO, SiO₂, Al₂O₃を複合添加した場合の気化脱リン率におよぼすCaO/(SiO₂+Al₂O₃)比の影響がFig. 9に示してある。同一CaO濃度においても、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)比を下げると気化脱リン率が増大する。

4.2.3 プラズマガスの効果 (Ar, N₂-Ar系)

水素ガスが気化脱リンに与える効果を知るために、ArおよびN₂-Ar混合ガスプラズマによる実験を行つた。供給電力はH₂-Arプラズマで15kW、Arプラズマで9

* 還元率70%以上では気化脱リン率が横ばいになる。還元率を100%近くに上げると、スラグ中に残留するPはメタルへ移行するものと思われる。したがって低リンのメタルを得るためには常に鉄酸化物を残留させる方が有利となろう。これより低リン鋼を得るためのプロセスは、気化リン量に見合う量の鉄鉱石を連続的に供給する、一種の連続炉が想定される。連続炉を想定した場合、気化リン量を大きくした方が、メタルのリン量の観点から有利と考えられる。したがって低塩基度操作が有利と考えられる。

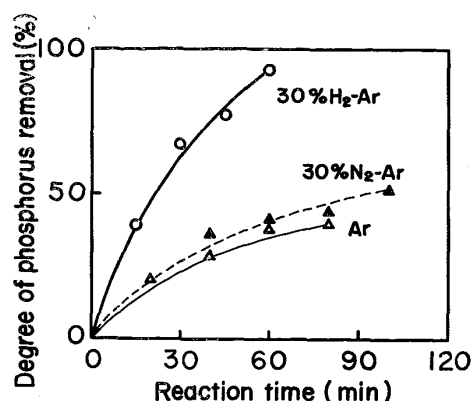


Fig. 10. Effect of gas composition on the dephosphorization reaction. No addition of CaO, SiO₂ and Al₂O₃ was made.

kW, N₂-Ar プラズマ 16 kW である。結果は Fig. 10 に示してある。Ar プラズマでも脱りんが進行することがわかる。したがって、金属鉄を生成しなくても高温状態になれば、気化脱りんが進行するものとみなされる。しかし Fig. 10 からわかるように、Ar プラズマより H₂-Ar プラズマの方が、より気化脱りんが進行している。その理由として、水素プラズマの方が分子の解離現象があるために、溶融物表面をより高温にするためとも考えられる。

そこで水素プラズマ同様、分子の解離を伴う窒素プラズマによる実験を行った（解離その他のエネルギー条件は水素と同等になるようにした）。しかし、Ar プラズマより若干脱りん速度が大きくなった程度で水素プラズマにはおよばない。したがって水素による還元反応がなんらかの形でリンの気化を促進しているものと考えられる。

反応生成物について本実験結果からは不明である。加藤らは⁹⁾、Ar 雰囲気での Fe 酸化物-P₂O₅ 系融体からの蒸発生成物を研究した。その結果によると P₂ が有力で P₂O₃, PO, P₂O₄, PO₂, P, P₄ も認められる。塩見ら¹⁰⁾¹¹⁾もこれに近い説を提出している。一方溶融鉄に水素プラズマを照射しても、気化脱りんはほとんど進行しない¹²⁾。本実験のように、プラズマ照射域に大部分酸化物が存在する状態にあることが気化脱りに有利な条件

になっているものと考えられる。

5. 結 論

1) H₂-Ar 混合ガスプラズマを用いた鉄鉱石溶融還元における還元率は、水素使用量の増加に伴って直線的に増大し、還元速度は還元率に無関係に一定となる。

2) 水素の利用効率、鉄石溶融時の熱分解による除去酸素量を考慮しても 50~70% と高い値になる。

3) 還元過程で鉄石中のリンが気化脱りんされる。脱りん量は還元の進行に伴って増大する。

4) スラグ成分として CaO は気化脱りん率を低下させる。同一 CaO 濃度においても、塩基度を下げると気化脱りん率は増大する。

文 献

- 1) M. L. THORPE: Proc. Int. Symp. on Advance in Extractive Metallurgy and Refining, (1972), p. 275
- 2) J. D. HOLMGREN, J. O. GIBSON, and C. SHEER: J. Electrochem. Soc., 11, (1964), p. 362
- 3) H. L. GILLES and C. W. CLUMP: Ind. Eng. Chem. Process. Develop., 9, (1970), p. 194
- 4) R. G. GOLD, W. R. SANDALL, P. G. CHEPLICK and D. R. MACRAE: Iron making and Steel-making, 4, (1977), p. 10
- 5) 尾沢正也, 北原宣泰, 森中 功, 田中 稔: 鉄と鋼, 63 (1977), S 11
- 6) 斎藤健志, 森岡恭昭, 岡部俠児, 三本木貢治: 鉄と鋼, 63 (1977), S 10
- 7) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 11, (1960) [Addison-Wesley]
- 8) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 43
- 9) 加藤栄一, 大内義昭, 石垣高哉, 鈴川正宏: 学振第 140 委員会提出資料, (昭和54年12月)
- 10) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1520
- 11) 塩見純雄, 佐野信雄, 前田正史, 松下幸雄: 鉄と鋼, 64 (1978), S 175
- 12) 中村 泰, 向井達夫, 桑原正年, 有原和彦: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2246