

論文

H₂-Ar プラズマによる溶融酸化鉄および 含 FeO スラグの還元

神谷 昂司*・北原 宣泰*・森中 功*
櫻谷 和之*・尾澤 正也*²・田中 稔*²

Reduction of Molten Iron Oxide and FeO Bearing Slag with H₂-Ar Plasma

Kōji KAMIYA, Nobuyasu KITAHARA, Isao MORINAKA,
Kazuyuki SAKURAYA, Masaya OZAWA, and Minoru TANAKA

Synopsis:

Reduction of molten iron oxide and FeO bearing slags with hydrogen-argon plasma was studied using a water-cooled Cu crucible. The weight of melts was 25 to 75 g, the flow rate of mixture gas was 20 l/min and DC electric power was 8.3 kW. Results obtained were as follows.

(1) The reduction of molten iron oxides proceeds linearly with time and the reaction rate is proportional to the partial pressure of atomic hydrogen, P_H . Therefore, it is considered that the rate determining step is the chemical reaction with hydrogen atoms formed by the thermal dissociation of hydrogen molecules in the plasma gas.

(2) The rate of reduction of FeO bearing slags is lower than that of molten iron oxide and is proportional to the FeO concentration in slag. It is presumed that the reduction rate is controlled by both the chemical reaction with dissociated hydrogen at the interface and the mass transport across the boundary film of the molten slag.

(3) The reduction of molten iron oxide and FeO bearing slag with hydrogen-argon plasma takes place only on the surface of the cavity formed by the momentum of plasma gas jet.

1. 緒 言

プラズマ技術では、ほとんど、すべてのガスあるいは混合ガスを高エネルギー密度で、超高温に加熱することができるため、すでに、1950年代後半より製錬への応用が試みられており¹⁾、金属の溶解、精錬や加工の各分野に広く利用されつつある^{2)~8)16)}。最近では、金属の還元に応用した報告も盛んになってきている^{9)10)~13)16)~22)}。

溶融酸化鉄のプラズマ還元については、GILLES¹²⁾らが H₂ プラズマ中に滞留する酸化鉄粒子の還元を行い、還元反応は粒子への熱移動が律速であり、還元率 70% には、10 ms 以内で達することを報告している。岡部ら⁹⁾も同様の実験を行い、やや高い還元率のものを得ている。中村ら¹¹⁾は鉄製水冷るつぼを用いて、Whyalla 鉱石ペレットの H₂-Ar ガスによるプラズマ還元を行い、還元速度は H₂ 使用量の増加に伴って、直線的に進行し、還元率に無関係であると報告している。また、GOLDら¹³⁾は 100 kW と 1 MW の H₂ および CH₄ ガスの吹

き込みが可能な大型トーチを用いて、実験を行い、所要電気エネルギーは理論量に近い値が得られたと報告している。これら報告では、反応速度に関する詳細は明らかでない。著者らは流動還元法によつて得られる、粉状還元鉱を連続的に溶融還元する方法として、エネルギー密度が高く、粉体の溶融に適していると思われるプラズマによる還元に着目し、溶融酸化鉄および含 FeO 溶融スラグの H₂-Ar ガスプラズマによる還元を行い、還元速度に及ぼす諸因子(H₂ 濃度、ガス流量、スラグ組成等)の影響について検討したので報告する。

2. 実験試料

溶融酸化鉄の還元には試薬 Fe₂O₃ を 1150°C で 3 h 焼成した後、2 t/cm² でプレスして 1 個 25 g から 75 g のブリケットを作り、プラズマ還元に供した。含 FeO スラグの場合は試薬 Fe₂O₃ とヘガネス鉄粉を FeO の化学量論的な割合に混合したものに試薬 CaO および SiO₂ を所定の割合に混合し、FeO 80 wt% で塩基度を

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 2 月 17 日受付 (Received Feb. 17, 1981)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

0 から 2 まで変化した重量 25 g から 75 g のブリケットを作り、これを Ar プラズマにより、一定入力 (約 10 kW) で、完全に溶解した後、2 min 保持し、Ar 気流中で急冷させた。この試料の、X線回折を行つたところ、佐々木ら²⁾の実験と同じく、Fe および Fe₃O₄ のピークは認められなかつた。この試料を、再び、るつぽ上に反転して置き、プラズマによる還元へ供した。なお試料重量は、試料重量変化の影響の実験以外は、すべて 50 g であつた。

3. 実験装置および実験方法

実験装置は Fig. 1 に示すような直流プラズマトーチと水冷銅るつぽからなる、トーチ先端部と水冷銅るつぽはアルミナ製スリーブにより外気と遮断される。プラズマトーチは、外径 100 mm で、直径 10 mm のトリウム入りタングステン棒カソードとノズル口径 10 mm の水冷銅アノードよりなる。水冷銅るつぽは直径 60 mm で、Fig. 1 に示すように、凹面状をしており容積約 25 ml である。

実験方法としては、水冷銅るつぽ上に、試料ブリケットを置き、はじめ高周波スターターにより、トーチのタングステンカソードと水冷銅アノードの間で Ar ガスプラズマジェットを発生させ、非移行状態のプラズマにより、ブリケットの一部分を熔融してから、カソードと試

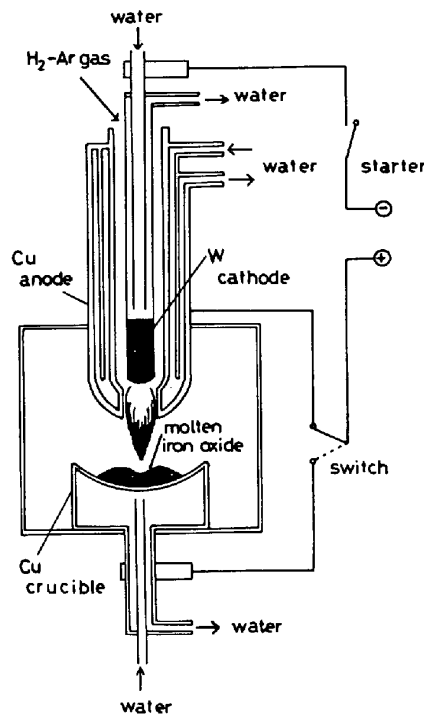


Fig. 1. Experimental apparatus, composed of plasma torch, water cooled Cu-crucible and DC power supply.

料間の移行状態のプラズマに切り換えて、溶解し、Ar プラズマにて引き続き 2 min、一定入力に保持した、その後所定 H₂ 濃度の H₂-Ar 混合ガスプラズマに切り換え、一定入力 (主として 8.3 kW) にて、所定時間還元を行つた。還元終了後、Ar ガス気流中で、冷却し、得られた試料を粉碎して、金属鉄を分離した後、化学分析および再酸化法により、純 Fe₂O₃ を基準とした還元率を求めた。なお、アーク長 (トーチと熔融表面との間隔) は 54 mm と一定に保つた。

4. 実験結果

4.1 熔融酸化鉄の還元

4.1.1 還元速度に及ぼすガス流量の影響

熔融酸化鉄の還元へ及ぼす還元ガス流量の影響をみるため、入力 8.3 kW と一定とし 7% H₂-Ar 混合ガスプラズマにより、熔融酸化鉄の還元を行つた。混合ガス流量は 10 l/min, 20 l/min, 30 l/min と変化した。この結果を Fig. 2 に示す。図から明らかのように還元率は時間に対して直線的であり、還元速度は還元率に依存せず一定であつた。また、還元率へのガス流量の影響は 20 l/min 以上では認められなかつた。したがつて、今後の実験はガス流量 20 l/min として、還元速度にガス流量が影響しない条件で行つた。

4.1.2 還元速度に及ぼす H₂ 濃度の影響

入力 8.3 kW, ガス流量 20 l/min において、H₂ 濃度を変化させた場合の還元率と還元時間の関係を Fig. 3 に示す。図から明らかのように、一定 H₂ 濃度において、直線関係があり還元速度は還元率に関係なく一定である。また、還元速度は H₂ 濃度の増加とともに大となる傾向を示した。なお、この図において各直線が原点を通らなかつたのは、Ar ガスのみでブリケットを溶解した時、すなわち H₂-Ar プラズマに切り換える前に熔融酸化鉄の還元率が約 14% であつたこと、また、Ar プ

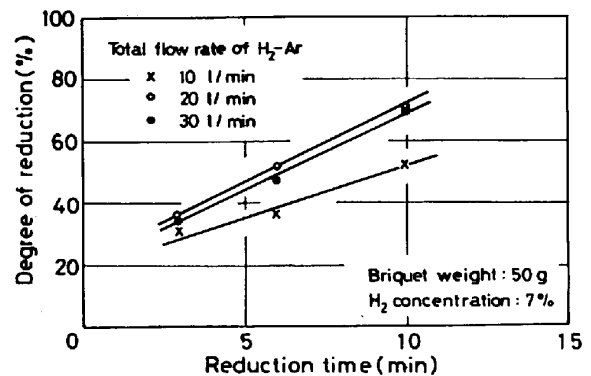


Fig. 2. Effect of total flow rate of plasma gas (7% H₂-Ar) on the reduction behavior of molten iron oxide.

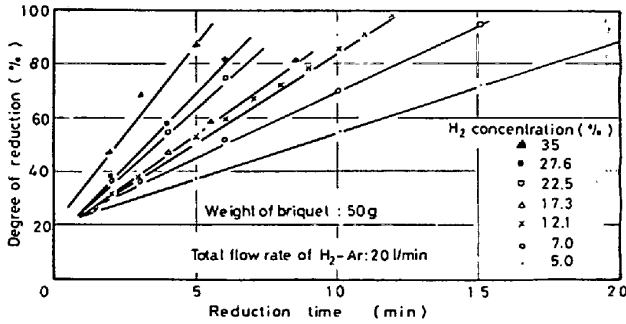


Fig. 3. Effect of H₂ gas concentration on the reduction behavior of molten iron oxide with hydrogen-argon plasma.

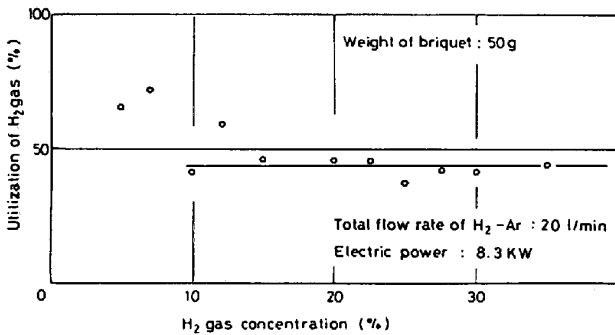


Fig. 4. Effect of H₂ gas concentration on the utilization of H₂ gas during the reduction of molten iron oxide with hydrogen-argon plasma.

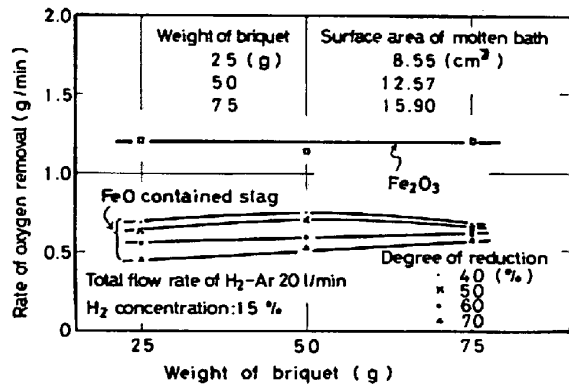


Fig. 5. Relation between rate of oxygen removal during reduction with hydrogen-argon plasma (15% H₂-Ar) and weight of briquets to be melted and reduced.

ラズマ中へ H₂ ガスを混入する際に生ずる過渡的な初期混合比の変化等による不安定領域が避けられなかつたためである。つぎに H₂ ガス利用率と H₂ 濃度との関係を Fig. 4 に示す。この図から H₂ 濃度の低い場合は還元速度の影響が大きく現れてはつきが大きい。H₂ 濃度 10% 以上では H₂ ガス利用率は約 44% と一定値を示した。

4.1.3 還元速度に及ぼす溶融酸化鉄量の影響

本実験のように還元ガスを上方から溶融酸化鉄に吹き

付けて、還元を行わせる場合、溶融物表面に還元ガスによる凹部が生成する。したがって、還元反応が溶融物の自由表面全体において行われるか、このキャビティのみで行われているかを知ることは、このプロセスをスケールアップする場合に重要である。そこで試料量を 25 g, 50 g, 75 g と変化させ、その他は全く同一条件下で還元実験を行った。この結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 は脱酸素速度と試料重量との関係を示したもので、この図から試料重量により溶融物の自由表面は大きく変化しているにもかかわらず、脱酸素速度は約 1.2 g/min とはば一定であった。

4.2 含 FeO 溶融スラグの還元

4.2.1 還元速度に及ぼすガス流量の影響

溶融酸化鉄の場合と同じように還元速度に及ぼすガス流量の影響についてしらべた。FeO-CaO-SiO₂ スラグにおいて、CaO/SiO₂=1.5 についての実験結果を Fig. 6 に示す。

この図から含 FeO スラグの場合は溶融酸化鉄の場合と異なり還元時間とともに還元速度が低下する傾向を示す。すなわち還元速度が還元率に依存することを示している。しかし、還元速度に及ぼすガス流量の影響は溶融酸化鉄の場合と全く同じく 20 l/min 以上で認められなくなつた。したがって、以後の実験は還元速度にガス流量の影響のない範囲としてガス流量 20 l/min で行つた。

4.2.2 還元速度に及ぼすスラグ塩基度の影響

含 FeO スラグの還元における律速過程を明らかにするために、スラグ塩基度を 0 から 2 まで変化させ還元を行った。この結果を Fig. 7 に示す。図から明らかなように還元速度に及ぼす塩基度の影響は、ほとんど認められなかつた。FeO-SiO₂ に関しては還元曲線が少し下方にずれているが還元速度としては、ほとんど差が認めら

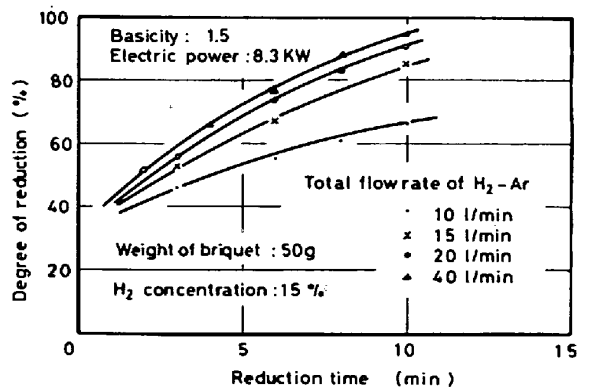


Fig. 6. Effect of total gas flow rate (15% H₂-Ar) on the reduction behavior of FeO bearing molten slag (80% FeO-CaO-SiO₂).

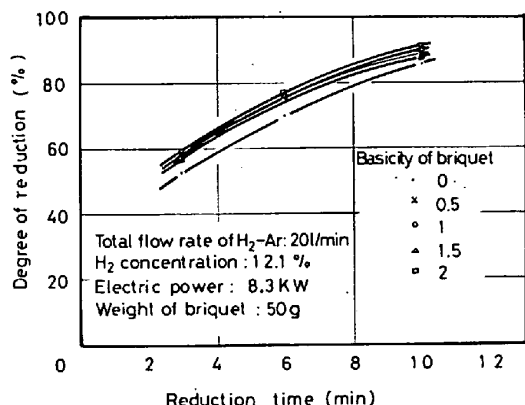


Fig. 7. Effect of basicity of slags (80%FeO-CaO-SiO₂) on the reduction behavior with hydrogen-argon Plasma (12.1% H₂-Ar).

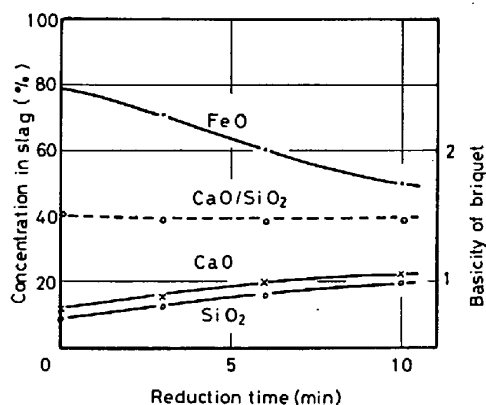


Fig. 8. Changes in concentration of slag components and basicity during reduction with hydrogen-argon plasma (15% H₂-Ar).

れなかつた。

Fig. 8 は塩基度 1.5 のスラッグの還元過程における組成変化を示す。この図に見られるように還元過程における塩基度は、ほぼ一定に保たれることが知れる。

また、一定時間還元後の試料の還元率は CaO, SiO₂ の量が反応中不変であるとして計算した計算値とほぼよく一致した。

4.2.3 還元速度に及ぼす H₂ 濃度の影響

Fig. 9 は試料塩基度 1.5, 入力 8.3 kW, ガス流量を 20 l/min と一定にし, H₂ 濃度を 5% から 25% まで変化した場合の還元曲線を示す。溶融酸化鉄の場合は H₂ 濃度の増加とともに還元速度がほぼ比例して大となっていく傾向があつたが、この図から含 FeO 溶融スラッグの場合は還元速度は、H₂ 濃度 20% 以上では、H₂ 濃度の還元速度に及ぼす影響が小さくなることが知れる。

つぎに、各還元率における H₂ ガス利用率を示すと Fig. 10 のようであり、この図から H₂ 濃度 15% 以下のガス利用率の低下は比較的少ないが、H₂ 濃度 20%

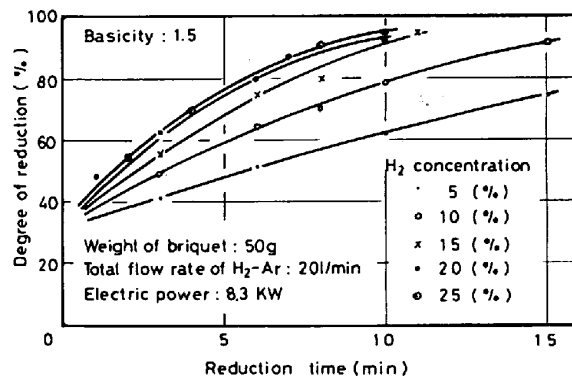


Fig. 9. Effect of H₂ gas concentration on the reduction behavior of slags (80%FeO-CaO-SiO₂) with hydrogen-argon plasma (gas flow rate: 20 l/min).

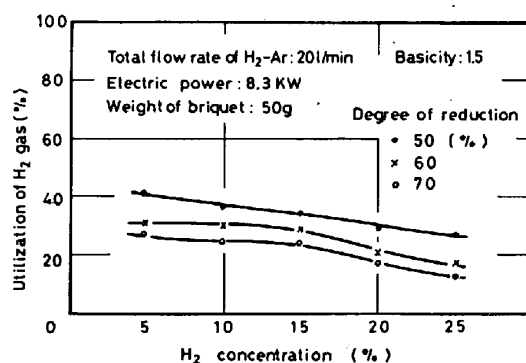


Fig. 10. Relation between utilization of H₂ gas for the reduction of FeO bearing slag and H₂ gas concentration.

以上では利用率低下は大きくなっている。また還元率が高くなるほど利用率低下も大きくなっていることが知れる。

4.2.4 還元速度に及ぼす含 FeO スラッグ量の影響

含 FeO スラッグの H₂-Ar プラズマ還元においても溶融酸化鉄の場合と同様な検討を試みた。この結果は Fig. 5 に示されている。この図から還元率の上昇とともに H₂ ガス利用率は低下することがわかる。含 FeO スラッグでは溶融酸化鉄の脱酸素速度の約 1/2 となり、低い値であつた。また、脱酸素速度は試料重量による変化は少ないことから、前述の溶融酸化鉄の場合と同じく還元反応は主としてプラズマジェットのカビティで行われているものと考えられた。

5. 考 察

5.1 反応機構および速度式

本実験における還元反応は、つぎの過程で行われるものと思われる。

(a) バルク相から反応界面へのガス側境界膜を通しての水素の移動

- (b) バルク熔融酸化鉄 (含 FeO スラグ) 相から反応界面へ液側境膜を通しての酸素の移動
- (c) 反応界面での分子状または原子状水素の吸着
- (d) 反応界面での FeO の解離吸着
- (e) 反応界面での化学反応
- (f) 反応界面での H₂O の脱着
- (g) H₂O の反応界面からバルク相へのガス側境膜を通しての移動

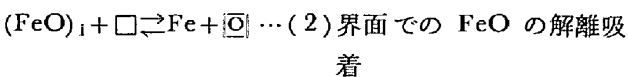
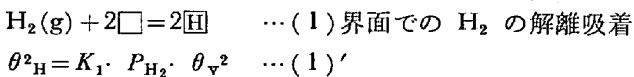
ここで(a) (b) (g)は物質移動過程であり(c) (d) (e) (f) は界面化学反応の素過程である. 本実験で, ガス流量が 20 l/min 以上では Fig. 2 および Fig. 6 に示されるように(a)および(g)は律速過程とならず, また純酸化鉄還元では O²⁻ 濃度がバルクのそれと等しく, 液側境膜の存在を無視し得る.

熔融酸化鉄の場合, この限界流量以下において, 還元反応が 0 次反応であつたことは, 反応界面積が一定かつ融液中で反応界面における酸素濃度が一定であることによると推定される. このことは Fig. 5 に示されたように試料重量を変えて熔融酸化鉄の自由表面積を変化させた場合の実験において, 脱酸素速度が一定であつたことより反応界面は還元ガスのジェットで生ずるキャビティであるという推論とも一致する. なお, このくぼみはプラズマガスの運動エネルギーによつて形成されるものと思われるが, 本実験の場合はアークプラズマの入力を一定にしたため実験範囲内のガス流量では, くぼみ形状は目測では熔融酸化鉄の場合と含 FeO 熔融スラグの場合でもほとんど変化することはなかつた.

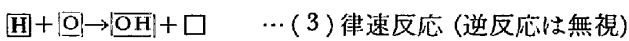
界面化学反応の過程については, つぎの 2 つの場合に分けて考察することにする.

- 1) プラズマ中で H₂ 分子は原子状に解離せず, ガス相と液相の界面で解離吸着されると考える場合
- 2) プラズマ中で H₂ 分子は原子状に解離していると考えられる場合

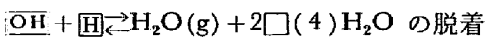
1) の場合の反応の素過程をつぎのように記述することができる.



$$\theta_O = K_2 a_{FeO} \cdot \theta_v \quad \dots (2)'$$



$$v = k \cdot \theta_H \cdot \theta_O \quad \dots (3)$$



$$\theta_v^2 = K_4 \frac{\theta_{OH} \cdot \theta_H}{P_{H_2O}} \quad \dots (4)'$$

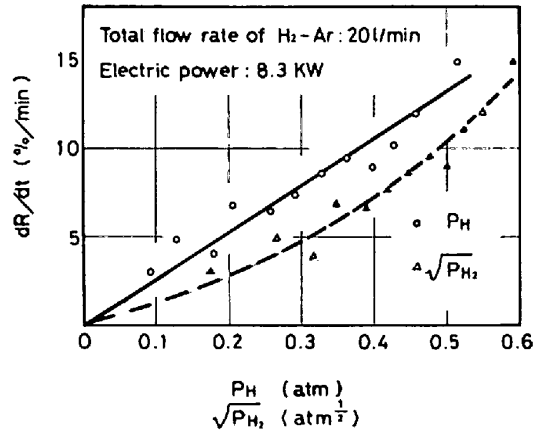


Fig. 11. Effect of partial pressure of atomic hydrogen, P_H , and square root of molecular hydrogen, $\sqrt{P_{H_2}}$, in plasma gas on the rate of reduction of molten iron oxide with hydrogen-argon plasma (5~25% H₂-Ar).

$$\theta_H + \theta_O + \theta_{OH} + \theta_v = 1.0 \quad \dots (5)$$

□ : 空活性点, [H], [O], [OH] : 吸着された H, O, OH.

$\theta_v, \theta_H, \theta_O, \theta_{OH}$: 空, H, O, OH の各活性点の全活性点に対する比率, K_1, K_2, K_4 : 各反応の平衡定数, k : 反応速度定数

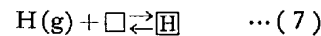
以上の関係から θ を消去して v (反応速度) [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$] を求めると

$$v = \frac{k \cdot \sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot \sqrt{P_{H_2}} \cdot a_{FeO}}{\{1 + K_2 \cdot a_{FeO} + \sqrt{K_1} \cdot P_{H_2} + P_{H_2O} / K_4 \cdot \sqrt{K_1} \cdot P_{H_2}\}^2} \quad \dots (6)$$

を得る. この式の分母の第 2 項以下が 1 よりはるかに小さいとすれば (すなわち $\theta_v = 1$) 反応速度は $\sqrt{P_{H_2}}$ と a_{FeO} に比例することとなる.

熔融酸化鉄の場合は $a_{FeO} = a_{Fe} = 1$ とみなせるので $v \propto \sqrt{P_{H_2}}$ となり片山ら²³⁾の報告と同じ結果となるはずである. しかし本実験の場合は, Fig. 11 に示すように, 還元速度と $\sqrt{P_{H_2}}$ との間には直線関係は得られず, 分子状水素の解離吸着を仮定した 1) の反応機構は考え難い.

2) の場合は (1) 式の代わりに



$$K_7 = \frac{\theta_H}{P_H \cdot \theta_v} \quad \dots (7)' \quad K_7 : \text{平衡定数}$$

前回と同じく v を求め

$$v = \frac{k \cdot K_7 \cdot P_H \cdot a_{FeO}}{\{1 + K_7 \cdot P_H + K_2 \cdot a_{FeO} + P_{H_2O} / (K_4 \cdot K_7 \cdot P_H)\}^2} \quad \dots (8)$$

を得る. いま分母の第 2 項以下を (6) と同様に無視すれば (9) が得られる. v は $P_H \cdot a_{FeO}$ に比例する.

$$v = k_c \cdot P_H \cdot a_{FeO} \quad \dots (9)$$

ただし、 $k_c = k \cdot K_2 K_7$

H₂ の完全解離を仮定すると

$$P_H = \left(\frac{2F_{H_2}}{F_{Ar} + 2F_{H_2}} \right) P_T \dots\dots\dots (10)$$

F_{H_2} : H₂ 流量 F_{Ar} : Ar 流量 P_T : 全圧

$P_T = 1 \text{ atm}$ とすれば

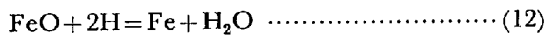
$$P_H = \frac{2(\%H_2)}{100 - (\%H_2) + 2(\%H_2)} = \frac{2(\%H_2)}{100 + (\%H_2)} \dots\dots (11)$$

つぎに Fig. 3 で得られた還元直線の勾配から求めた還元速度と P_H との関係を図 11 に示す。この図から還元速度は P_H に比例し、直線関係を得る。これより完全解離の仮定が妥当と思われる。

また、還元平衡関係における分子状水素の平衡水蒸気圧を考察してみると $FeO + H_2 = Fe + H_2O \dots\dots (12)$

の還元平衡において 2000 K から 3000 K までの平衡水蒸気圧、 P_{H_2O} は 0.313~0.325 atm と算出され、これが理論最大利用効率と考えられるものである。

一方、水素分子が原子状に完全解離していると仮定した場合の還元平衡は



で、同様に 2000 K から 3000 K までの原子状水素による理論最大利用効率は 0.999~0.887 と算出される。本実験において、Fig. 4 の水素利用率曲線で示したように水素利用率が 44% であつたことは、分子状水素の理論最大利用効率以上であり、また原子状水素の完全解離を仮定した場合の値より低いことにより原子状水素の寄与が考えられる。

熔融酸化鉄の場合は、液側の攪拌状態は入力が一一定であるためほぼ同じであり、バルクの熔融酸化鉄濃度もほとんど変化せず、原子状に解離した水素により反応が行われ、還元速度が P_H に比例することから界面化学反応律速であると推定された。

以上のように、熔融酸化鉄では a_{FeO_i} はほぼ 1 と考えられ、バルクから反応界面への物質移動は考慮する必要はないが、含 FeO 熔融スラッグの場合には、この点を考慮しなければならない。本実験においては、前述したように気相側での拡散抵抗を無視できる条件で実験を行っているため、液相側の抵抗のみを考慮する。

バルクから反応界面への FeO の物質移動速度 (V) [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$] は、つぎの式で示される。

$$V = k_d (a_{FeO} - a_{FeO_i}) \dots\dots\dots (13)$$

a_{FeO} : バルクの FeO の活量 a_{FeO_i} : 界面における FeO の活量 k_d : スラッグ側境膜物質移動定数 [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$] 定常状態において (9) 式と (13) 式より

$v = V$ とおいて

$$V = \frac{a_{FeO} \cdot k_d}{1 + \frac{k_d}{k_c \cdot P_H}} = \frac{a_{FeO}}{\frac{1}{k_c \cdot P_H} + \frac{1}{k_d}} \dots\dots\dots (14)$$

を得る。

以上の結果、総括反応速度式として、単位時間当たりの FeO 量変化として示せば、(9) 式および (14) 式は下記のように表される。

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt} = k_c \cdot A \cdot P_H \dots\dots\dots (15) \quad (\text{熔融酸化鉄})$$

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt} = \frac{A \cdot a_{FeO}}{\frac{1}{k_c P_H} + \frac{1}{k_d}} \dots\dots (16) \quad (\text{含 FeO 熔融スラッグ})$$

ここで、 n_{FeO} : FeO 量 [mol] A : 反応界面積 [cm^2] P_H : 原子状水素圧力 [atm] k_c : 界面化学反応速度定数 [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] k_d : スラッグ側境膜物質移動係数 [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$] t : 時間 [min] a_{FeO} : スラッグ中 FeO の活量

含 FeO 熔融スラッグ還元においては (16) 式から

$k_c \cdot P_H \ll k_d$ の場合、反応律速

$k_c \cdot P_H \gg k_d$ の場合、境膜物質移動律速

となる。

5.2 反応定数の検討

5.1 で総括反応速度式として、熔融酸化鉄に対しては (15) 式が、含 FeO 熔融スラッグの還元に対しては (16) 式が得られたが、それぞれの場合の反応定数の検討を行つてみた。

1) 熔融酸化鉄の反応定数について

試料重量 50 g の純 Fe_2O_3 の場合、 $R=0$ における被還元結合酸素量は

$$50 \times \frac{3}{159.7} = 0.939 \quad [\text{mol-O}]$$

すなわち、0.939 mol-FeO に相当する。したがつて n_{FeO} と R の関係は

$$n_{FeO} = 0.939 (1 - R) \dots\dots\dots (17)$$

したがつて (15) 式は

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt} = 0.939 \frac{dR}{dt} = k_c \cdot A \cdot P_H \dots\dots\dots (18)$$

となり $A = 2.26 \text{ cm}^2$, Fig. 11 の勾配から $\frac{dR}{dt} = 0.264 \cdot P_H$ の関係を入れれば $k_c = 0.110$ [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] となる。

2) 含 FeO 熔融スラッグの反応定数について

いま、 $A \cdot P_H$ が一定で FeO の活量係数、 γ_{FeO} が反応中変化しないと仮定すると (16) 式は

$$-\frac{dn_{FeO}}{dt} = k' \cdot N_{FeO} \dots\dots\dots (19)$$

ただし $k' = \frac{A \cdot \gamma_{FeO}}{\frac{1}{k_c \cdot P_H} + \frac{1}{k_d}}$

また $N_{FeO} = \frac{n_{FeO}}{n_{FeO} + n_{CaO} + n_{SiO_2}}$ であり反応中に CaO

および SiO₂ 量は変化しないと見られるので

$$\frac{dn_{FeO}}{dt} = -\frac{n_{CaO} + n_{SiO_2}}{(1 - N_{FeO})^2} \frac{dN_{FeO}}{dt} \dots\dots (20)$$

(19) と (20) より

$$\frac{dN_{FeO}}{dt} = \frac{k' N_{FeO} (1 - N_{FeO})^2}{n_{CaO} + n_{SiO_2}} \dots\dots (21)$$

(21) を $t=0$ のとき $N_{FeO} = N_{FeO}^0$ の初期条件で解けば

$$\ln \frac{N_{FeO}^0 (1 - N_{FeO})}{N_{FeO} (1 - N_{FeO}^0)} + \frac{N_{FeO}^0 - N_{FeO}}{(1 - N_{FeO}^0) (1 - N_{FeO})} = \frac{k' t}{n_{CaO} + n_{SiO_2}} \dots\dots (22)$$

となる。N_{FeO}⁰ は実験条件で定まるので(22)式の左辺を t に対してプロットすれば原点を通り勾配 $\frac{k'}{n_{CaO} + n_{SiO_2}}$ の直線となるはずである。

そこで (%FeO)₀ = 80 として、B = 1.5, %H₂ = 5, 10, 15, 20, 25 の Fig. 9 のデータを用いて検討してみる。

還元前のスラグは 50 g で %FeO = 80, %CaO = 12, %SiO₂ = 8 であり、Fe₂O₃ 基準の還元率 $R = \frac{1}{3}$ として N_{FeO} と R の関係は、

$$N_{FeO} = \frac{n_{FeO}}{n_{FeO} + n_{CaO} + n_{SiO_2}} = \frac{3/2 \cdot n_{FeO}^0 (1 - R)}{3/2 \cdot n_{FeO}^0 (1 - R) + n_{CaO} + n_{SiO_2}} \dots\dots (23)$$

$$n_{FeO}^0 = 50 \times \frac{0.80}{71.85} = 0.557 \text{ [mol]}$$

$$n_{CaO} = 50 \times \frac{0.12}{56.08} = 0.107 \text{ [mol]}$$

$$n_{SiO_2} = 50 \times \frac{0.08}{60.09} = 0.067 \text{ [mol]}$$

したがって、

$$N_{FeO} = \frac{1 - R}{(1 - R) + 0.208} \dots\dots (24)$$

Fig. 9 の各 %H₂ に対する曲線と(24)式により N_{FeO} を求め、(22)式のプロットを行つたのが Fig. 12 である。(22)式から求められる、これら直線の勾配は、 $\frac{k'}{n_{CaO} + n_{SiO_2}}$ であるから、 $n_{CaO} + n_{SiO_2} = 0.107 + 0.067 = 0.174$ となり、k' の値は下表のようになる。

(19)式がら $k' = \frac{A \cdot \gamma_{FeO}}{\frac{1}{k_c P_H} + \frac{1}{k_d}}$

すなわち $\frac{A \cdot \gamma_{FeO}}{k'} = \frac{1}{k_c} \left(\frac{1}{P_H} \right) + \frac{1}{k_d} \dots\dots (25)$

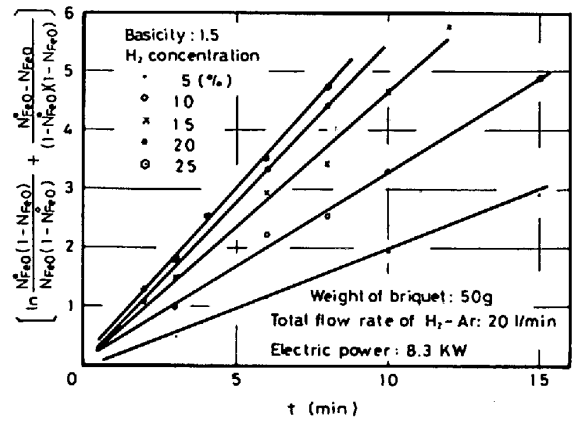


Fig. 12. Relation between $\ln \frac{N_{FeO}^0 (1 - N_{FeO})}{N_{FeO} (1 - N_{FeO}^0)} + \frac{N_{FeO}^0 - N_{FeO}}{(1 - N_{FeO}^0) (1 - N_{FeO})}$ and reduction time for the reduction of FeO bearing slag (80%FeO-CaO-SiO₂) with hydrogen-argon plasma (5~25% H₂-Ar).

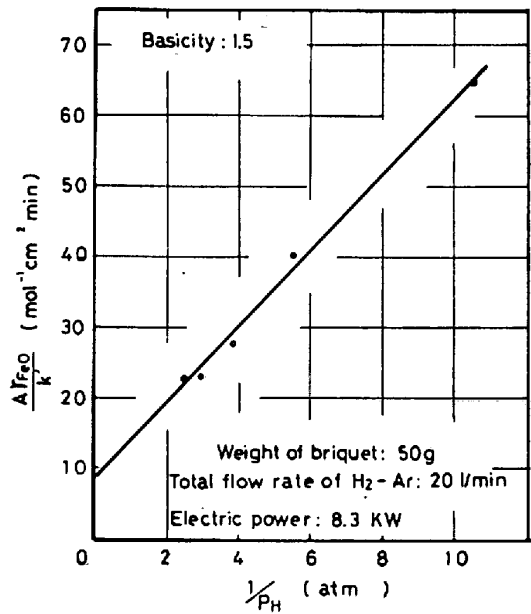


Fig. 13. Relation between $\frac{A \gamma_{FeO}}{k'}$ and $1/P_H$ for the reduction of FeO bearing slag (80%FeO-CaO-SiO₂) with hydrogen-argon plasma (5~25% H₂-Ar).

であるので $\frac{A \cdot \gamma_{FeO}}{k'}$ を $\frac{1}{P_H}$ でプロットすれば直線の勾配と縦軸との切片から k_c および k_d が求められるはずである。Fig. 13 は(25)式の関係 $A = 2.26 \text{ cm}^2$, $\gamma_{FeO} = 1$ とした時のものである。

Table 1. Apparent rate of reduction k' , and concentration of hydrogen gas.

% H ₂	5	10	15	20	25
k' [mol·min ⁻¹]	0.035	0.056	0.082	0.096	0.097

Table 2. Comparison of rate of oxygen removal between reduction by plasma and other processes.

Procedure	Sample	Reduction condition	Rate of oxygen removal (g/cm ² min)	Author
Smelting reduction by carbon	10%SiO ₂ -FeO slag	1600°C	0.064	SASAKI et al. ²⁷⁾
Smelting reduction by rotating carbon rod	30%SiO ₂ -FeO slag	1450°C	0.0128	SUGAKA et al. ²⁸⁾
Hydrogen reduction by elevated pressure	Briquet of iron oxide	1000°C 30 atm	0.1	W. M. MCKEWAN ²⁹⁾
Fluidized bed reduction at elevated pressures	Pulverized iron ore	900°C R. D > 80% R. D < 80%	3 × 10 ⁻³ 1 × 10 ⁻⁴	MORINAKA et al. ³⁰⁾
Smelting reduction by H ₂ -Ar plasma	Reagent Fe ₂ O ₃ FeO slag	15% H ₂	0.53 0.27	Present authorus

Fig. 13 より $\frac{2.26}{k'} = 5.35 \left(\frac{1}{P_H} \right) + 8.66$ となり

これらの値から $k_c = 0.187$ [mol · cm⁻² · atm⁻¹ · min⁻¹] および $k_d = 0.115$ [mol · cm⁻² · min⁻¹] が得られた。この k_c の値は、さきに得られた純酸化鉄の場合 0.110 [mol · cm⁻² · atm⁻¹ · min⁻¹] の約 1.7~1.8 倍の値である。その理由として $\gamma_{FeO} = 1$ としたことが、考えられる。本実験のプラズマ直下温度での γ_{FeO} の値は不明であるが、J. F. ELLIOTT²⁴⁾ の図から 1600°C, $B = 1.5$ の本実験の N_{FeO} に対する γ_{FeO} の値を求めると約 1.3 から 3 まで変化しており、その平均的な値を k_c に採用すれば、ほぼ良い一致といえよう。

一方、 k_d については、スラッグ中の FeO の拡散係数 $[D]$ および有効境界膜厚さ $[\delta]$ の正確な値が無いので厳密な検討はできないが、 k_d は $-\frac{dn_{FeO}}{A \cdot dt} = k_d(a_{FeO} - a_{FeO_i})$ で定義しているの、 C をスラッグのモル濃度 [mol · cm⁻³] とすれば $\frac{k_d \gamma_{FeO}}{60C} = \frac{D}{\delta}$ (D : スラッグ中 FeO の拡散係数 [cm² · s⁻¹], δ : 有効境界膜厚さ [cm]) となり、前記の計算で求められた k_d の γ_{FeO} による影響はキャンセルされたことになる。

スラッグ組成を反応の中間での値 $N_{FeO} = 0.6$, スラッグ密度を 3.9 [g · cm⁻³] とすれば²⁵⁾,

$$C = 3.9 \times \left(\frac{0.6}{71.85} + \frac{0.24}{56.08} + \frac{0.16}{60.09} \right) = 0.06 \text{ [mol · cm}^{-3}\text{]}$$

D を森²⁶⁾ らの $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.12$ に対する式で 2000 K の値を求めると約 4.5×10^{-4} [cm² · s⁻¹] となるが、森らの値は純溶融酸化鉄に対する値で、珪酸塩系スラッグでは 1600°C で 10^{-5} [cm² · s⁻¹] のオーダーである。しかし本反応でのスラッグは FeO の高い組成であり、高温ということも考慮し 1×10^{-4} [cm² · s⁻¹] として実験値から得た $k_d = 0.1$ [mol · cm⁻² · min⁻¹] から δ を計算すると

$$\delta = \frac{60 \times 0.06 \times 1 \times 10^{-4}}{0.1} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ [cm]}$$

となりオーダーとしては妥当な値と思われる。

5.3 脱酸素速度について他のプロセスとの比較

つぎに H₂-Ar プラズマ還元脱酸素速度を他のプロセスと比較してみるとつぎのようである。

本実験においては、溶融酸化鉄表面におけるプラズマジェットのカビティの直径は約 12 mm, くぼみ深さは約 6 mm で反応界面積としては約 2.26 cm² であつた。Fig. 5 の結果より、H₂ 濃度 15% における脱酸素速度は平均 1.2 g/min, 単位反応面積当たりの脱酸素速度は、0.53 g/cm² · min であり、また FeO スラッグの場合は 0.27 g/cm² · min であつた。これを Table 2 に見られるような他の還元方法における脱酸素速度と比較すると、佐々木²⁷⁾ および須賀田²⁸⁾ の結果よりは一桁高く、W. M. MCKEWAN²⁹⁾ の場合よりも高いことが知られる。流動還元³⁰⁾, そもそも粉体の比表面積の大きいことを利用して還元する方法であるが単位反応面積当たりの脱酸素速度はかなり低い値であることが知れる。

以上のことより、プラズマ還元においては単位反応面積当たりの反応速度は他のプロセスに比較して高く、したがって、何らかの手段によつて、反応界面積を拡大することにより有効なプロセスとする可能性があると思われる。

6. 結 言

重量 25 g から 75 g の溶融酸化鉄および含 FeO 溶融スラッグを水冷銅のつぼを用いて、ガス流量 20 l/min, 入力 8.3 kW の H₂-Ar プラズマにより還元を行つた結果、つぎのような結果が得られた。

(1) 溶融酸化鉄の H₂-Ar プラズマによる還元では、原子状に解離した水素の反応への寄与が大きく還元は時間に対して直線的に進行し、還元速度は P_H に比例し、化学反応律速と推定された。

(2) 含 FeO スラッグの場合は、還元速度は溶融酸化鉄の場合よりも低下し、FeO 濃度に比例する。還元速度について検討を加え、反応が界面化学反応とスラッグ側境界物質移動との混合律速であると推論した。

(3) H_2 -Ar プラズマによる溶融還元反応は融液の自由表面ではなく、主としてプラズマ直下のキャビティで進行するものと推測された。

終わりに本実験の遂行に当たり、プラズマトーチを試作していただいた本研究所技術課試作係の方々、とくに伊野口育雄技官、および試料の分析に御協力をいただいた金属化学部化学分析室の方々に厚く御礼申し上げます

文 献

- 1) 武田紘一: 金属, 48 (1978) 3, p. 6
- 2) 明石和夫, 石塚隆一, 六戸部豊信: 日本鋳業会, 昭和 49 年合同秋季大会分科会資料 (1974)
- 3) 小野清雄: 金属, 48 (1978) 3, p. 15
- 4) 梶山太郎, 小野清雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 3, p. 2010
- 5) 藤原達雄, 加藤剛志, 小野清雄, 山田博之: 鉄と鋼, 63 (1977) 3, p. 2224
- 6) 武田紘一, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1977) 2, p. 227
- 7) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 1, p. 43
- 8) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 8, p. 1244
- 9) 斎藤健志, 森岡恭昭, 岡部俠児, 三本木貢治: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 10
- 10) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, S 914
- 11) 中村 泰, 井藤三千寿, 石川英毅: 鉄と鋼, 66 (1980) 14, p. 2100
- 12) H. L. GILLES: Ind. Eng. Chem. Process., 9 (1970) 2, p. 194
- 13) R. G. GOLD, W. R. SANDALL, P. G. CHEPLICK, and D. R. MACRAE: Ironmaking & Steelmaking, 4 (1977) 1, p. 10
- 14) 特開昭 52-74515
- 15) C. McCOMBE: Steel times International (1978) Sep. p. 86
- 16) F. KASSABJI, B. PATEYRON, J. AUBRETON, P. FAUCHAIS, J. AMOUROUX, and D. MORRAN: Proceeding of 4th Int. Sym. on Plasma chemistry (1979) Zurich Switzerland
- 17) N. PONGHIS, R. VIDAL, and A. POOS: Dept. Ironmaking & Reduction AIME (1979)
- 18) 明石和夫, 石塚隆一: 金属, 43 (1973) 10, p. 50
- 19) 石塚隆一, 明石和夫, 江上一郎: 生産研究, 22 (1970), p. 370
- 20) 谷内研太郎, 三村耕司: 選鋳製錬研究所報, 33 (1977) 2, p. 71
- 21) 三村耕司, 谷内研太郎: 日本鋳業会誌, 96 (1980) 3, p. 165
- 22) 明石和夫, 石塚隆一, 江上一郎: 日本鋳業会誌, 88 (1972) 12, p. 885
- 23) 片山英司, 田口整司, 樋谷暢男, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 466
- 24) J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 203 (1955) 3, p. 485
- 25) 溶鉄溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 28 [日本鉄鋼協会]
- 26) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1199
- 27) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978) 3, p. 367
- 28) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. 1363
- 29) W. M. McKEWAN: Proc. 5th Int. Sym. on the Reactivity of Solids (1965), p. 623
- 30) 森中 功, 神谷昂司, 櫻谷和之, 北原宣泰, 尾沢正也, 田中 稔: 鉄と鋼, 65 (1979) 2, p. 185