

## 技術報告

# アークプラズマによるコークス内装鉄鉱石 ペレットの熔融還元

© 1983 ISIJ

西 岡 信 一\*・佐 野 信 雄\*<sup>2</sup>

## Smelting Reduction of Composite Pellet of Iron Ore with Coke by Arc Plasma

Shin-ichi NISHIOKA and Nobuo SANO

## Synopsis:

The possibility of direct steelmaking utilizing smelting reduction of iron ore by coke was investigated by using argon plasma jet as a heat source. Coke powder was included in an iron ore pellet for the promotion of reduction and the weight of pellets charged ranged from 1.2 to 3.8 kg. The typical composition of metals obtained with the slag containing 2~3%Fe and 0.002~0.005%P is 0.5%C, 0.2%S and 0.018%P, the process being accompanied by the significant gaseous desulfurization and dephosphorization. This may be attributed to the carrying effect of gaseous species of S and P by CO which vigorously evolves on the very rapid reduction of iron ore at high temperatures due to plasma heating, and to good contact between ore and coke in pellets. The addition of flux such as CaO and CaF<sub>2</sub> improved the final composition of metals to yield 0.15%C, 0.003%P and 0.05%S.

### 1. 結 言

近年高炉によらない製鉄法の一つとして熔融還元法が再検討されてきている。熔融還元法は原料の選択幅が広く、生産弾力性がある。しかし現在まで提案、試験されている熔融還元法<sup>1)~6)</sup>は高炭素溶鉄製造を意図したものが多く、その中に含まれるりん、硫黄等の不純物濃度が必ずしも満足できるような低い値ではない。

一方、塩見ら<sup>9)</sup>によれば転炉スラグを炭素で還元する際、スラグと還元剤の接触面積を十分に大きくすることにより、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と(FeO)を同時にかつ速やかに還元して、生成したガス状りんをCOにより金属鉄の近傍から速やかに除去すれば、りんの気化除去が可能である。さらに竹内ら<sup>10)</sup>はプラズマ溶解炉を用いて、Pの活量の高いFe-Si合金を併用して転炉スラグを炭素還元し、60%の気化脱りん率と100%の鉄還元率を得ている。このことから適当な条件を選べば鉄鉱石の熔融還元においても還元時に発生するCOガスをキャリアーとして、気化脱りんが可能であると期待できる。また熔融還元時に硫黄もガス種の形態をとればCOガスをキャリアーとして同様に気化除去できると思われる。

このため、本研究は還元反応効率が高く安価な炭素を

還元剤に用いて、気化脱りん・気化脱硫を伴う熔融還元直接製鋼法の研究開発を目的としたものである。還元剤には本来は石炭が望ましいが、基礎段階として取り扱いやすい粉コークスを用いた。

### 2. 実 験 方 法

実験に用いた原料の基本的な成分をTable 1に示した。鉄鉱石はブラジル産のヘマタイト鉱石である。大部分の実験では鉱石はore-2、コークスはcoke-3、ポータランドセメントはcement-2を用いた。鉱石と還元剤コークスの良好な接触を計るために、鉱石1kgに対し、コークス270~390gとバインダーとしてセメント50gを混合したコークス内装ペレットを試料とした。ペレット組成はTable 2に示した。内装炭素量は反応式 $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$ すなわち還元生成ガスがCOだけであると仮定して、この還元反応を完結させるに必要な炭素量 $C_{eq.} = 0.225 g - C/g - Fe_2O_3$ を基準とした。本実験に用いた鉱石の場合、 $C_{eq.} = 219 g - C/kg - ore$ となる。以下内装炭素量は $C_{eq.}$ に対する比、 $C/C_{eq.}$ で表す。本実験で用いたコークスの固定炭素量から内装炭素量を算出すると $C/C_{eq.} = 1.04 \sim 1.48$ であった。配合セメント量は状態図を参考にして生成するスラ

昭和56年11月本会講演大会にて発表 昭和57年7月9日受付 (Received June 9, 1982)

\* 東京大学工学部(現: 日本鋼管(株)技術研究所) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

Table 1. Composition of materials used for the reduction of iron ore. (wt%)

	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P	S
Ore-1	68	0.3	0.6	0.8	0.05	0.044	0.003
Ore-2						0.036	0.010
Cement-1	1.4		22	5	65	0.13	0.45
Cement-2						0.033	0.78
Coke-1	Ash 11.6					0.046	0.73
Coke-3	Ash 13.3					0.056	0.76

Table 2. The pellet composition. (wt%)

T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P	S	C
48	2.4	1.5	2.4	0.040	0.18	17
52	2.9	1.7	2.7	0.047	0.24	23

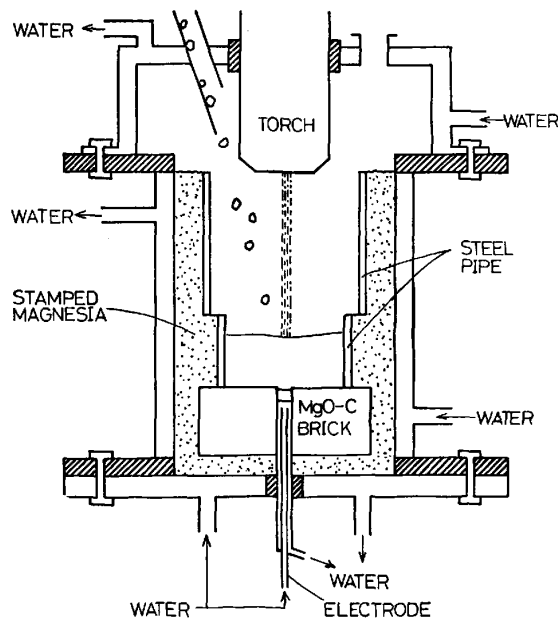


Fig. 1. Schematic demonstration of the plasma jet furnace.

グの融点とペレットの強度を考慮して決めた。ペレット粒径は 5~8 mm で、十分に乾燥させてから実験に用いた。予備実験として一回のペレットの使用量は最大 3.8 kg まで変えたが、実験装置上 1.2 kg が最適と結論して、以後はこの量に固定した。

不純物元素のうち、りんは 60~70% が鉄鉱石に、硫黄は 80~90% がコークスに由来する。

反応器としては、直流移行式 Ar プラズマジェット炉を用いた。炉の概略図を Fig. 1 に示す。アーク条件は電流 170~250 A、電圧 50~110 V、Ar 流量 10~15 l/min (ほとんどの実験は 10 l/min) である。

試料をあらかじめ 0.6 kg 炉内に装入した後、プラズマを点火し、残りの 0.6 kg を操業中連続装入する方法

を採った。装入終了後適宜生成試料を採取し、実験終了後の生成物と共に分析に供した。

実験としては 1) コークス内装量の生成物挙動に対する影響、および 2) フラックスの添加効果を調べた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 コークス内装ペレットのみによる還元

コークス内装量に対する C, (T. Fe) および P, (P) 各濃度のペレット装入終了からの経時変化をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示した。ここで、スラグの試料は炉壁

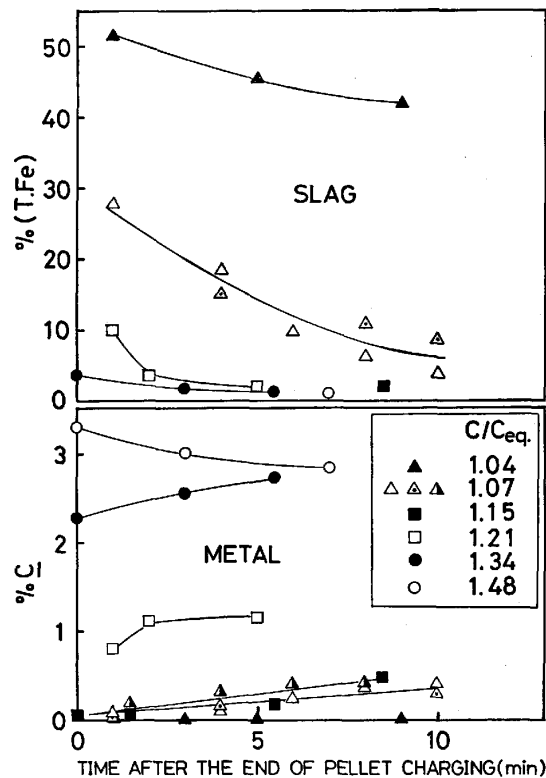


Fig. 2. Changes in carbon content in metal and iron content in slag with time.

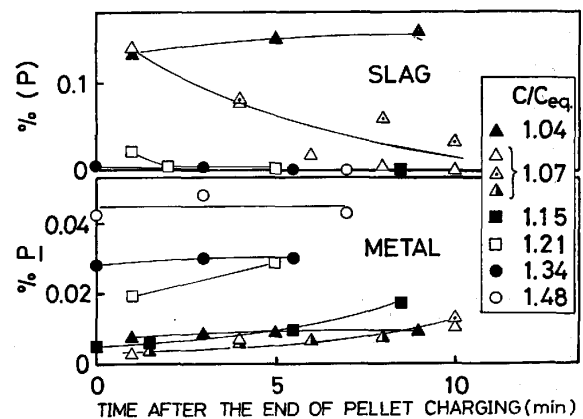


Fig. 3. Changes in phosphorus contents in metal and slag with time.

周辺部からしか採取できなかつたので、実験がコールドスタートである点も考慮すると、温度が不均一な初期の試料はアーク直下のものより還元反応が遅れていると考えられる。

$C/C_{eq.}$  の上昇と共に、 $C$  濃度は時間に対する増加傾向は大きくなるが、 $C/C_{eq.}=1.04$  の場合はほとんど一定であり、 $C/C_{eq.}=1.48$  の場合は減少した。(T. Fe) 濃度は減少傾向にある。 $P$  濃度は一般に増加傾向があるが、 $C/C_{eq.}=1.04$  と  $1.48$  の場合はほとんど一定である。(P) 濃度は一般に減少傾向があるが、 $C/C_{eq.}=1.04$  の場合減少傾向はみられない。また  $S$ 、(S) 濃度は共に終始ほとんど変化がなかつた。

以上の結果より以下のことが推定される。 $C/C_{eq.}=1.04$  の場合のみ (P) 濃度が減少しないことから、ある程度酸化鉄が還元されないりんが還元されないことが確かめられた。この  $C/C_{eq.}=1.04$  の場合、炭素は大部分酸化鉄の還元消費され、りん、硫黄の還元はほとんど起こらず、溶鉄に溶け込む炭素もほとんどない。 $C/C_{eq.}=1.07\sim 1.15$  では初期は酸化鉄、続いてりんの還元消費されるが、時間の経過と共に余剰炭素が増え、溶鉄への炭素の溶け込み量が増加する。また還元されたりんも還元鉄との接触の機会が増え、溶鉄に吸収され始める。 $C/C_{eq.}=1.21\sim 1.34$  の場合は酸化鉄、りんの還元がいつそう速くなり、 $C$  濃度はさらに高くなる。また還元されたりんも溶鉄に吸収されやすくなる。 $C/C_{eq.}=1.48$  になると、酸化鉄、りんは装入後直ちに還元され、余剰炭素はいつたん溶鉄中に溶け込むが、他のスラグ成分の還元消費され始める。実際、 $C/C_{eq.}=1.48$  の場合、最終スラグ中  $CaO/SiO_2$  の値が  $1.2$  となり、他の場合の  $0.9\sim 1.0$  に比べ高く、 $SiO_2$  量が少ない。ダスト中  $CaO/SiO_2$  の値も  $0.7$  となり、他の場合の  $0.8\sim 0.9$  に比べ低い。また  $Si$  濃度は  $0.14\%$  であり ( $C/C_{eq.}=1.15$  では  $Si < 0.01\%$ )、 $SiO_2$  の還元が進んでいることがわかる。

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 は最終  $C$  と (T. Fe),  $P$  と (P),  $S$  と (S) 各濃度をコークス内装量に対して示したものである。ここで注目すべき点は、硫黄源の  $80\sim 90\%$  がコークスなので  $C/C_{eq.}$  の上昇と共に硫黄装入総量は増加しているにもかかわらず、 $S$  濃度は逆に減少する傾向があることである。(T. Fe), (P), (S) 各濃度はすべて  $C/C_{eq.}=1.04\sim 1.15$  の間で急激に減少し、 $C/C_{eq.}\geq 1.15$  ではほとんど一定である。 $C/C_{eq.}\geq 1.15$  ではスラグ中各成分はよく還元され、たとえば  $C/C_{eq.}=1.48$  では (T. Fe) =  $0.98\%$ , (P)  $< 0.001\%$ , (S) =  $0.12\%$  である。

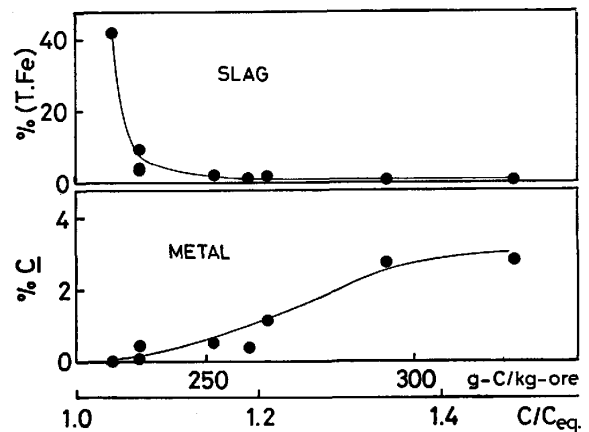


Fig. 4. Carbon content in metal and iron content in slag with the amount of carbon as reductant.

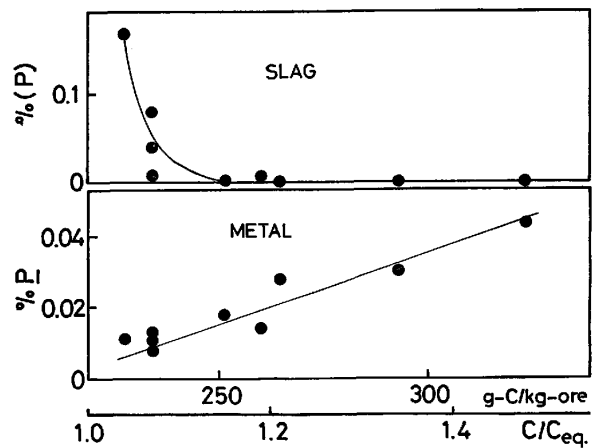


Fig. 5. Phosphorus contents in metal and slag with varying amount of carbon in pellets as reductant.

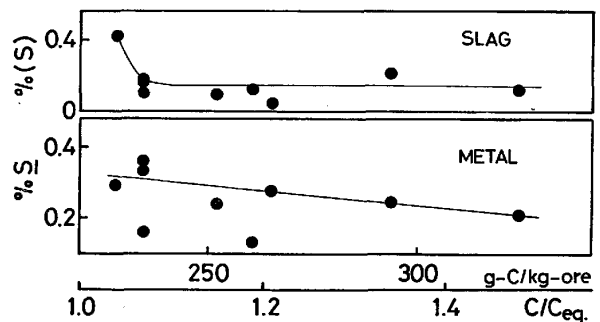


Fig. 6. Sulfur contents in metal and slag with varying amount of carbon in pellets as reductant.

低  $C/C_{eq.}$  側、たとえば  $C/C_{eq.}=1.04$  では  $C=0.01\%$ ,  $P=0.01\%$  の溶鉄が得られたが、(T. Fe) 濃度は  $42\%$  と高く、耐火物損傷のおそれがある。またこの時 (P) =  $0.17\%$ , (S) =  $0.42\%$  であり、まだ未還元物がスラグ中に多く残っていることがわかる。

以上の結果をみると、 $S$  濃度は  $C/C_{eq.}=1.04\sim 1.48$

で  $C/C_{eq.}$  の上昇と共に減少はするがその勾配が緩やかで、最も低い場合でも 0.2% 程度と高いため、コークス内装量を増加させることによる S 濃度の低減効果はあまり期待できない。一方、P 濃度は  $C/C_{eq.}$  の上昇と共に増加して最高 0.04% 程度にまで達するため、 $C/C_{eq.}$  はあまり上げない方がよい。P 濃度 0.02% 以下で、(T. Fe) 濃度も 2~3% 以下となる  $C/C_{eq.}$  としては 1.15~1.2 が最適と考えられる。 $C/C_{eq.}=1.15$  の場合の最終生成鉄、スラグ組成は Table 3 のとおりである。

ところでりん、硫黄の物質収支をとると計算上かなりの不明分が認められた。Fig. 7 は実験前後のりんの物質収支を  $C/C_{eq.} \geq 1.15$  に対して示したものである。この場合、スラグ中の残留率は無視できる。不明分は気化したものと考えられる。 $C/C_{eq.}$  の上昇と共に溶鉄への移行率は増加するが、20~30% と低く抑えられている。これは還元されたりんがほぼ全量溶鉄中に吸収される高炉とは著しく異なる点である。ダストは装入物の飛散分、生成物の揮散分・飛散分を含み、ここにも気化したりんが含まれると考えられ、気化脱りん量は相当な量にのぼる。各相のりん濃度の一例を挙げれば、ペレット 0.04~0.05%、ダスト 0.05~0.09%、スラグ 0.001~

Table 3. The final composition of metal and slag. (wt%) [pellet only]

	C	Si	Mn	P	S				
Metal	0.47	<0.01	0.08	0.018	0.24				
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	P	S
Slag	2.7	0.1	34.1	35.2	15.3	8.2	5.5	<0.002	0.09

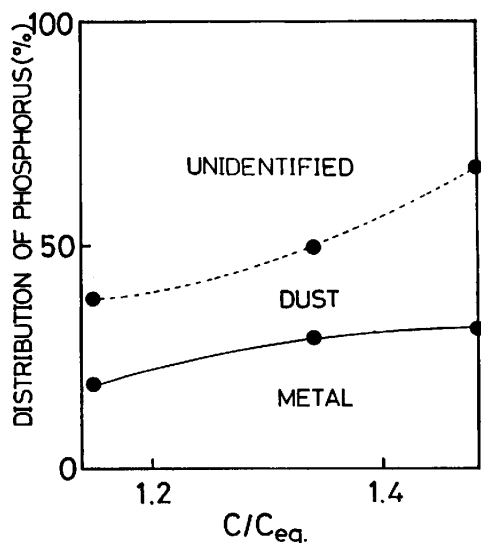


Fig. 7. The material balance of phosphorus among metal, slag and dust with varying amount of carbon in pellets as reductant.

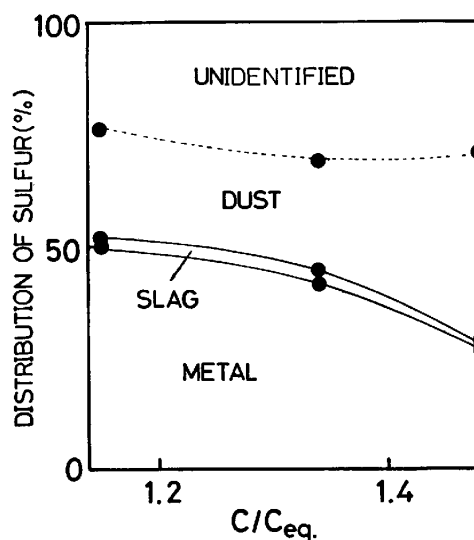


Fig. 8. The material balance of sulfur among metal, slag and dust with varying amount of carbon in pellets as reductant.

0.007%, 溶鉄 0.02~0.04% である。

Fig. 8 は実験前後の硫黄の物質収支を  $C/C_{eq.} \geq 1.15$  に対して示したものである。先にも述べたように  $C/C_{eq.}$  の上昇と共に全硫黄装入量は増加するにもかかわらず、溶鉄への移行率は 50~25% まで減少している。ダスト中 S 濃度は 0.4~0.5% で、 $S = 0.2 \sim 0.3\%$ 、 $(S) = 0.1 \sim 0.2\%$ 、ペレット中  $S = \sim 0.2\%$  のいずれよりも高く、硫黄の気化もはつきりと認められる。気化率はダストも含め  $C/C_{eq.}$  の上昇と共に増加し、50~70% に達する。

コークス中硫黄の形態<sup>1)</sup>のうち、FeS の形態をとるのはそのまま溶鉄中に移行すると思われる。S 濃度の経時変化はほとんど見られず、いつたん溶鉄中に移行した硫黄は後述の場合を除き除去されない。したがって気化脱硫もりんの場合と同様硫黄が溶鉄に移行することなく CO ガスをキャリアーとして系外に除去されることによつて起こるものと考えられる。この気化脱硫に参与している硫黄は FeS 以外の形態、すなわちコークスのマトリックスに組み込まれているいわゆる有機硫黄ではないかと推定される。

以上、生成鉄・スラグの組成及び気化脱りん率等を考慮すると、炭素量として  $C/C_{eq.}=1.15$  付近が最適のようである。ただし、この場合 S 濃度が 0.24% と高いため、別の工程でさらに脱硫する必要がある。そこで P 濃度を上げることなく同時に S 濃度を下げるためにペレットと共にフラックスを添加した実験結果について次節に述べる。なお以下の実験についてはすべて  $C/C_{eq.}=1.15$  と一定にした。

上述の現象について以下に検討する。炉の構造上、測温ができなかつたが、プラズマジェット直下部を除き、熔融鉱石・メタルのバルク部はメタルの融点から判断して約  $1600^{\circ}\text{C}$ ~ $1700^{\circ}\text{C}$  程度と推定される。したがってペレット (融点約  $1500^{\circ}\text{C}$ ) は装入後直ちに熔融し、熔融鉱石相とその中に懸濁したコークス粉の間で還元反応が起こると考えられる。両相の界面積は極めて大きく、反応は非常に速やかに進行し、一時的に多量の CO ガスが発生するので、上述したようなその搬出作用によつて還元生成したガス状りん、硫黄化合物が同じく生成した鉄相に吸収されることなく、系外に除去されることになる。一方、融点の高いクロム鉱石を同じ方法で処理すると鉱石相は一部熔融するに留まり、また  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の熔融相への溶解度が限られているために、還元は遅滞し気化脱りんは全く観察されない<sup>12)</sup>。また上述の鉄鉱石ペレットにコークス粉を内装せずコークス粒をペレットと混合して装入した時も、コークスが熔融鉱石相上に浮上滞留するだけで還元が進まず、最終的に気化脱りんはほとんど見られなかつた。

以上を要約すると、本実験で観察された気化脱りん・脱硫は、熔融鉱石とコークス粉との接触面積が非常に大きいことに帰因するものであろう。アークプラズマの役割は熔融鉱石相を速やかに生成することにある。本実験の最大の特徴は多量のコークスをペレットに内装して接触面積を増大させたことであり、熔融鉱石相へコークス粉を吹き込むことと同等の効果を果たしていると推測される。

### 3.2 フラックス添加の効果

まずフラックスとして CaO を  $40\sim 90\text{ g/kg-ore}$  添加してその効果を調べた。この添加量は装入物組成で計算上  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の値がおおよそ  $2.0\sim 3.5$  に相当する。実験に得られた最終スラグの  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の値は  $1.8\sim 2.9$  であつた。CaO は試薬級炭酸カルシウムを焼成して塊状 (粒径  $6\text{ mm}$  以下) とし、所定量をペレットと混ぜて装入した。

Fig. 9 は最終  $\underline{P}$ , ( $\underline{P}$ ),  $\underline{S}$ , ( $\underline{S}$ ) 各濃度を示したものである。なお  $\underline{P}$ ,  $\underline{S}$  については図中  $\rightarrow$  印で経時変化も示した。脱硫に対しては、CaO は  $70\text{ g/kg-ore}$  以上添加すると効果が現れ、 $90\text{ g}$  添加した場合  $\underline{S}$  濃度は  $0.1\%$  まで下がった。さらに脱りんに対しても CaO 添加は効果がある。CaO 添加量が増えるにしたがつて装入物添加直後の  $\underline{P}$  の濃度はほぼ同じであるが最終濃度は低くなつている。これは以下のように説明される。還元初期はライムの滓化が不十分であり、還元されたりんの大部分はこの酸化鉄優先還元期に発生する多量の CO ガス

によつて揮散除去される。その後スラグ中に残存したりんが、CaO を添加した場合はスラグ内に固定され、ペレットのみの場合はさらに還元されて溶鉄中に吸収される。

Fig. 10, Fig. 11 は実験前後の硫黄、りんそれぞれの物質収支を CaO 添加量に対して示したものである。硫黄は CaO  $70\text{ g/kg-ore}$  以上の添加により溶鉄への移行率は大きく減少し、その分スラグ中の残留率が増え、ダストへの移行率・不明分の合計はほぼ  $50\%$  で一定であり、気化脱硫率に対する CaO の影響はないようである。

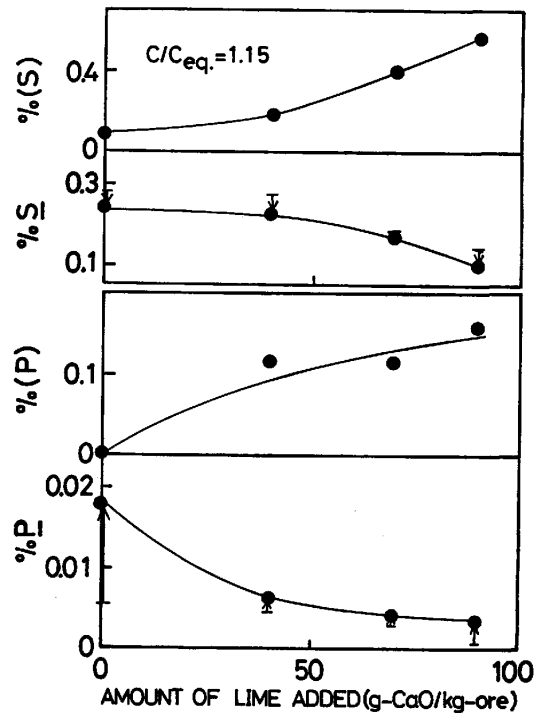


Fig. 9. The phosphorus and sulfur contents in metal and slag against the amount of lime added.

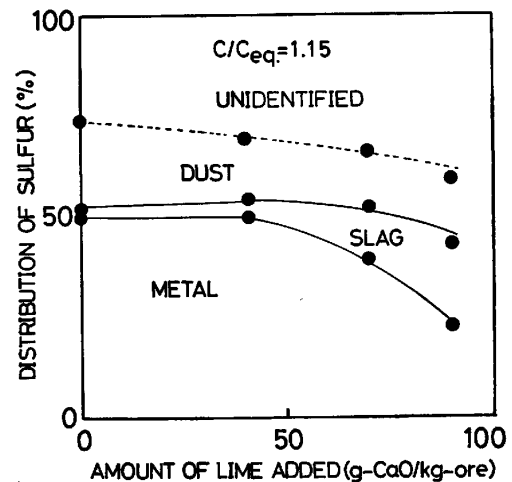


Fig. 10. The material balance of sulfur among metal, slag and dust against the amount of lime added.

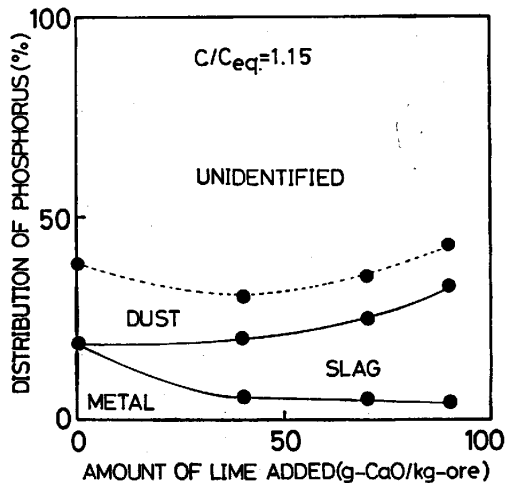


Fig. 11. The material balance of phosphorus among metal, slag and dust against the amount of lime added.

Table 4. The final composition of metal and slag. (wt%) [pellet+CaO]

	C	Si	Mn	P	S
Metal	0.57	<0.01	0.06	0.0033	0.10

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	P	S
Slag	2.9	0.5	61.4	21.2	8.5	3.7	0.5	0.16	0.56

る。りんも CaO の添加量増加に伴って溶鉄への移行率は減少するが、スラグへの移行率が大きく増加し、ダストへの移行率・不明分の合計は 80% から 65% まで減少する。しかし依然としてかなりの気化脱りんが認められる。

最も脱硫・脱りん効果のあつた CaO 90 g/kg-ore 添加の場合の最終生成鉄・スラグ組成を Table 4 に示した。P=0.0033% という極低りん鋼が得られたことがわかる。

以上、CaO を添加することにより、P、(T. Fe)濃度等に悪影響を及ぼすことなく脱硫、さらに脱りんすることができた。しかし S 濃度がまだ高いので、次にさらにスラグの滓化を促進させるために、CaO 90 g/kg-ore 添加した場合について、試薬級 CaF<sub>2</sub> をスラグ中濃度が 4~5% となるように調整してペレットに内装した。

Table 5 に最終生成鉄・スラグ組成を、また Fig. 12

Table 5. The final composition of metal and slag. (wt%) [CaF<sub>2</sub>-containing pellet]

	C	Si	Mn	P	S
Metal	0.15	<0.01	0.08	0.0044	0.05

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaF <sub>2</sub>	P	S
Slag	2.9	0.2	59.9	18.2	4.6	7.0	1.7	4.6	0.18	0.79

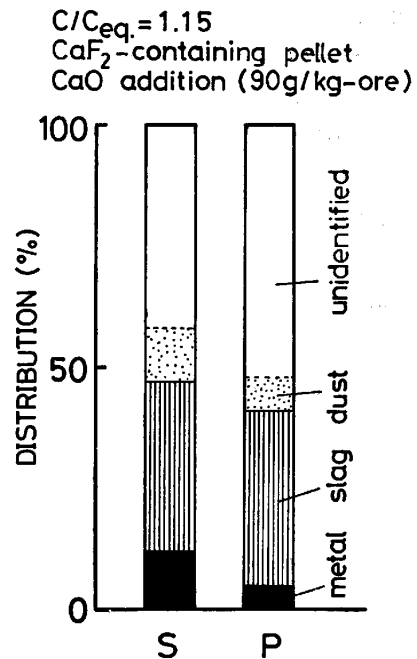


Fig. 12. The material balance of sulfur and phosphorus among metal, slag and dust when CaF<sub>2</sub> was added to pellets.

に実験前後の硫黄とりの物質収支を示した。CaF<sub>2</sub> の添加により (S) 濃度も上昇し S 濃度は 0.05% まで下がった。りんに対しては (P) 濃度が上昇し、その分やや気化脱りん率が低下した。C 濃度は CaF<sub>2</sub> を添加しない場合よりも低く 0.15% となつた。

#### 4. 結 言

本研究で得られた結果を以下に列挙する。

- 1) 本実験で採用したコークス内装ペレットの Ar プラズマジェット炉における溶融還元では、還元されたりんは全量生成鉄に移行することはなく、著しい気化脱りん現象がみられた。
- 2) コークス内装量を適当に選択することにより、スラグ中酸化鉄、りんをよく還元した状態で、C=~0.5%, P=0.018% の溶鉄が得られた。
- 3) 硫黄源の 80~90% がコークスであるにもかかわらずコークスの添加量の増加と共に S 濃度は減少し、気化脱硫率も上昇する現象が認められた。しかし、最低 S 濃度は 0.2% に留まつた。
- 4) CaO の添加は脱りん、脱硫に効果がある。特に P 濃度は数 10 ppm まで下がった。気化脱りん率はやや落ちるが、気化脱硫率に対してはほとんど影響ない。
- 5) CaO 及び CaF<sub>2</sub> を添加することにより S 濃度は 0.05% まで下がった。P 濃度は 4) と同様数 10 ppm である。C 濃度は CaF<sub>2</sub> を添加しない場合よりも低く

0.15% となつた。

本研究で採用したアークプラズマによる溶融還元法では、著しい気化脱りんの結果、極低りん鋼を鉱石より直接製造することができた。これはアークプラズマによる高温での極めて速やかな酸化鉄の還元により、多量のCO ガスが瞬間的に発生することに起因すると考えられる。

本研究の遂行に助言をいただいた元東京大学工学部助手金子恭二郎氏(現: (株)茨木研究所)に深く感謝する。

#### 文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: New Ironmaking Processes, Royal Institute of Technology (Stockholm)
- 2) S. K. EKETORP, O. WIJK, and S. FUKAGAWA: Extraction Metallurgy '81 (1981) Sep. (London)
- 3) R. THIELMANN and R. STEFFEN: Stahl Eisen, 101 (1981), p. 71
- 4) 中村正和, 徳光直樹: 鉄と鋼, 67 (1981), p.480
- 5) E. BENGTSSON and B. WIDELL: Iron and Steelmaker (1981) Oct., p. 30
- 6) D. R. MACRAE: 82nd. National Meeting of Amer. Inst. of Chem. Eng., (1976) Aug. 29 (Atlantic City)
- 7) R. G. GOLD, W. R. SANDALL, P. G. CHEPLICK, and D. R. MACRAE: Ironmaking Steelmaking, 4 (1977), p. 10
- 8) 中村 泰, 井藤三千寿, 石川英毅: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2100
- 9) 塩見純雄, 前田正史, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 2032
- 10) 竹内秀次, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2050
- 11) 第3版鉄鋼便覧Ⅱ製鉄・製鋼 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 203 [丸善]
- 12) K. KANEKO, S. NISHIOKA, and N. SANO: Proceedings of the 3rd Japan-Sweden Symposium on Process Metallurgy (1981), p. 49