

討 5 リンを含有する酸化鉄の1500℃以下における溶融還元

十葉工業大学金属工学科 ○ 雀 部 実
 十葉工業大学大学院 大 原 欽 也
 (現、古河アルミニウム工業(株))

1. 緒 言

溶鉄中よりも固体鉄中の方がリンの溶解度が小さいことに着目して、リンを含有する酸化鉄を溶融還元しりん濃度の低い固体鉄を生成させることを試みた。固体酸化鉄ではなく溶融酸化鉄を還元する理由は、生成した固体鉄が固体酸化鉄を還元した場合より大きい粒となり、還元後の鉄と酸化物の分離が容易であろう、と考えたことにある。

2. 実験方法

まずはじめに、Fig. 1に示すような装置を用い、鉄るつぼ中に試料を溶解し、COガスにて還元を行った。この方法では、試料単位重量当りの反応表面積が小さいため、Fig. 2に示すように、酸化鉄ペレットの表面付近のみをまず固体状態で予備還元し鉄殻を形成させ、それから所定温度まで昇温して残留酸化物をこの鉄殻中で溶融させ、COガスにて還元を行った。

Table 1に、鉄るつぼ中で溶融還元を行ったときの試料の組成を示す。この試料は、試薬特級粉末を所定量秤量後良く混合した後、純鉄るつぼ中にて大気雰囲気下で溶融させ、水中にて急冷したものを再度粉砕して用いた。この粉砕試料の約10gを内径19mm深さ70mmの鉄るつぼに入れ所定の温度に保持した後、溶融酸化物表面上20mmの位置にあるノズルからCOガスを吹付けることにより還元した。ガスの流量は1ℓ/minであり、線速度は8m/sである。所定時間還元した後、るつぼごと試料重量変化を測定し、還元率を求めた。還元後の試料は磁石で鉄と酸化物に分離し、還元鉄中のりん濃度をりんモリブデン酸抽出原子吸光分析法にて分析した。還元温度は、1350および1450℃とした。

ペレットを溶融還元する場合の試料の組成は、 $Fe_2O_3 = 76.5\text{wt}\%$ 、 $P_2O_5 = 5\text{wt}\%$ 、 $CaO = SiO_2 = 10\text{wt}\%$ 、 $Al_2O_3 = 3.5\text{wt}\%$ である。この試料は試薬特級粉末を乳鉢中で良く混合し、溶融させることなくただちに水を加えてペレットとした。ペレットの直径は5mmおよび10mmの2種とした。このときのペレットの重量は0.5gあるいは2gである。ペレットはまず900℃で2hr焼結し、ついでこの温度で鉄殻を形成させるための予備還元を行う。予備還元での還元率は5mmのペレットでは50%、10mmのペレットでは25%とした。予備還元終了後、系から還元ガスを排出し N_2 ガスを導入しこの中で所定温度にまで昇温した。所定温度に到達後ただちに N_2 をCOガスに交換して溶融還元を行う。所定時間還元した試料は N_2 ガス中で冷却した後重量を測定し、還元率を求める。重量測定後の試料は粉砕し、臭素メタノール液にて還元鉄を抽出した。この抽出液を上記りんモリブデン酸抽出

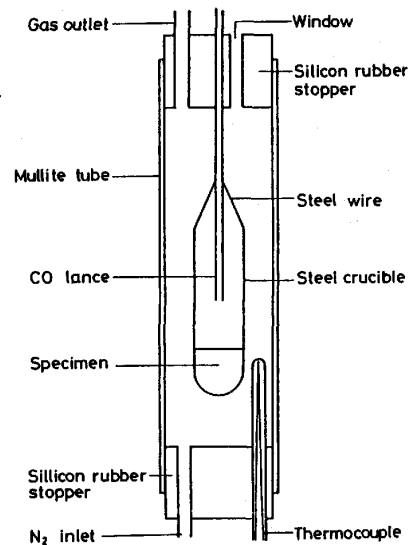


Fig.1 Schematic Illustration of Experimental Apparatus for Smelting Reduction in Iron Crucible.

Table 1 Nominal Compositions of Samples used for Smelting Reduction in Iron Crucible (wt %)

Sample No.	FeO	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂
1	60	5	17.5	17.5
2	60	5	11.7	23.3
3	20	5	37.5	37.5
4	20	5	25.5	50.0

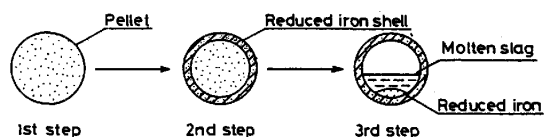


Fig.2 Schematic Explanation of Smelting Reduction in Reduced Iron Shell of Pellet.

原子吸光分析にかけ、還元鉄中のりん濃度を求めた。

3. 実験結果

鉄るつぼ中で酸化鉄を溶融還元し固体金属を晶出させる、ということは、試料No. 4を除いて可能であった。試料No. 4がうまく行かなかった理由は、1350℃では酸化物試料が固液共存状態のためであり、1450℃では還元鉄が溶融したためである。

ペレットを予備還元し鉄殻を作り、この鉄殻中にて溶融還元を行うことの可能な条件は、ペレットの大きさに関係なく、約0.5mm厚さの鉄殻を生成させることである。こうすることにより生成鉄殻内部に溶融酸化物を保持することができる。厚さ0.5mmの鉄殻を生じさせるための予備還元率は、ペレット直径5mmの場合には50%、ペレット直径10mmの場合には25%となる。

酸化鉄の還元率(%R_{Fe})を(1)式で定義し、この(%R_{Fe})と時間の関係をFig. 3に示した。(1)式では、(%FeO)および(%P₂O₅)は、それぞれ還元前の試料中のFeOおよびP₂O₅の濃

$$(\%R_{Fe}) = \frac{\left\{ \frac{16}{72}(\%FeO) + \frac{80}{142}(\%P_2O_5) \right\} \times \frac{62}{80} \{100 - (\%P)\}}{\frac{16}{72}(\%FeO) \times \left[\frac{62}{80} \{100 - (\%P)\} + \frac{56}{16}(\%P) \right]} \times (\%R_o) \dots (1)$$

度、(%P)は生成還元鉄中のりん濃度、(%R_o)=(還元により除去された酸素量)×100/(還元前試料中のFeとPに化合している酸素量)である。Fig. 3では、るつぼ中で還元するよりもペレットとして還元する方がはるかに還元速度が大きいように見えるが、この相違はペレットの方が試料重量当りの反応表面積がるつぼを用いた場合より大きいことによる。るつぼ内で溶融還元を行う場合、温度が高いと反応速度が大きく、同一温度であるならばCaO/SiO₂が大きい方が反応速度が速い。ペレットを還元する場合には、温度による差があまり明確には現われず、ペレット径の差が大きく現われている。すなわち、25%の予備還元を行った直径10mmのペレットよりも50%の予備還元を行っている直径5mmのペレットの方が見かけの反応速度が大きい。

Fig. 4に酸化鉄の還元率と還元鉄中のりん濃度の関係を示した。還元鉄中のりん濃度は、るつぼ中で還元した場合も鉄殻中で還元した場合も生成還元鉄が固体である限り0.2%以下である。試料No. 4を1450℃にて還元した時には、生成還元鉄は溶融していた。この溶融還元鉄中のりん濃度が約1%であることから、固体の還元鉄を生成させることにより、りん含有量の少ない鉄を得ることのできるようになった。るつぼ中で還元を行う場合、同一組成であるならば温度の低い方が、同一温度同一酸化鉄含有量であるならばCaO/SiO₂が小さい方が、同一温度同一CaO/SiO₂ならば酸化鉄量の多い方が、それぞれりん濃度の低い還元鉄を得ることのできるようになった。鉄殻中で溶融還元を行う場合、温度の効果は明確にはわからなかった。

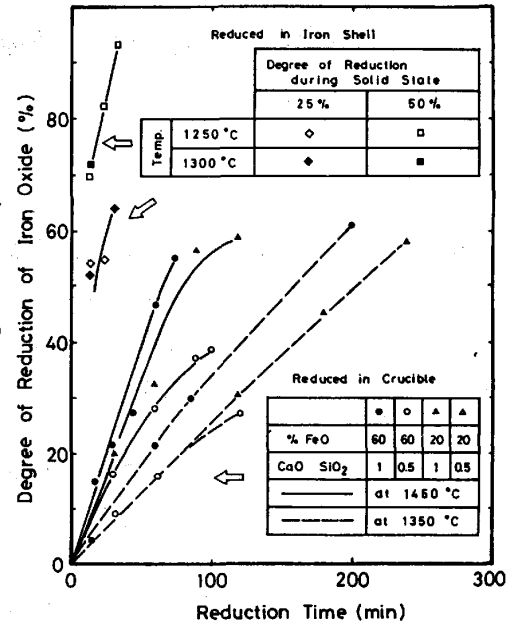


Fig.3 Relationship between Degree of Redction of Iron Oxide and Time.

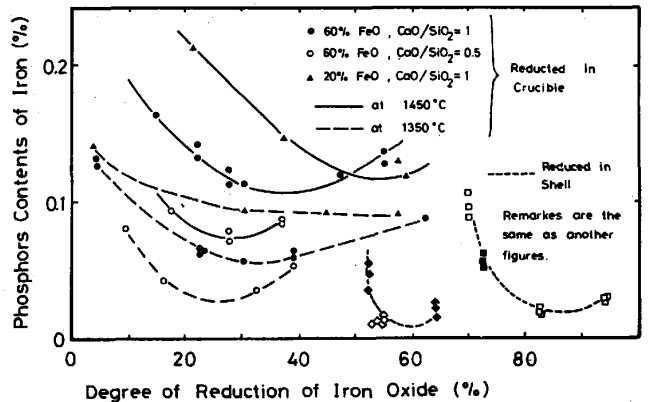


Fig.4 Relationship between Phosphorus Contents of Iron and Degree of Reduction of Iron Oxide.

るつぼ中で還元を行ったときの還元の進行にともなう還元鉄中のりん濃度の変化は、還元の進行にともなうりん濃度は減少し、さらに還元が進行すると再び増加に転じる。その濃度の極小値は、同一組成であるならば温度の高い方が高い還元率にて、温度および還元前試料の酸化鉄含有量が同一であるならばCaO / SiO₂が大きい方が、温度およびCaO / SiO₂が同一のときには酸化鉄量が小さい方が、それぞれ高い還元率のときに現われる。鉄殻中で溶融還元を行わせるときには予備還元率の相違により還元鉄中のりん濃度に極小値を与える酸化鉄還元率が大きく異なるように見える。この還元率には予備還元率も含まれているので、溶融還元だけに注目し、プレットの溶融還元率 = { (酸化鉄全還元率 - 予備還元率) / (100 - 予備還元率) } × 100 (2) と定義すると、予備還元率が25%の場合にはりん濃度に極小値を与える溶融還元率は47%であり、予備還元率が50%の場合には溶融還元率が70%のときにりん濃度が極小値をとる。

4. 考察

るつぼ中で酸化鉄を溶融還元したときの反応速度は、Fig. 5 に示すように一次反応として整理することができる。この反応は、反応を開始する前に潜伏期間を持っていることが特徴である。また、りんの還元率を(3)式で定義すると、りんの還元速度もFig. 6 に示すように一次反応として整理できる。りん

$$(\%R_p) = \frac{\left\{ \frac{16}{72}(\%FeO) + \frac{80}{142}(\%P_2O_5) \right\} \times \frac{56}{16}(\%P)}{\frac{80}{142}(\%P_2O_5) \times \left[\frac{62}{80} \{ 100 - (\%P) \} + \frac{56}{16}(\%P) \right]} \times (\%R_o) \dots (3)$$

の還元反応には鉄の場合のような潜伏期間は存在しないようである。(1)式と(3)式を組合わせて(%R_p)と(%R_{Fe})の関係を求めると、(%R_p)は(%R_{Fe})の高次の関数となり、d(%R_p) / d(%R_{Fe}) = 0とする(%R_{Fe})をかたんに求めることはできない。しかし、d(%R_p) / d(%R_{Fe})に実験値を代入しその符号をしらべると、(%R_{Fe})小ではマイナス、R_{Fe}大ではプラスとなり、(%R_p)と(%R_{Fe})の関係を示す曲線は極小値を持つことが示された。一方、酸化鉄の還元には潜伏期間が存在しないことを仮定して、d(%R_p) / d(%R_{Fe})の符号をしらべると常にプラスであるので、Fig. 3に極小点が現われるのは、酸化鉄の還元には潜伏期間があるため、と考えられる。すなわち、試料が還元ガスと接触するとまずりん酸のみが還元され、やがて酸化鉄の還元がはじまると、還元初期では還元鉄の生成速度が大きいのでりんは鉄によって希釈されてゆく、やがて酸化鉄の還元速度は小さくなるが、りん酸の還元速度はあまり変化しないので再び鉄中のりん濃度は増加に転じる。

鉄殻中で溶融還元を行う場合の反応速度は、るつぼ中での

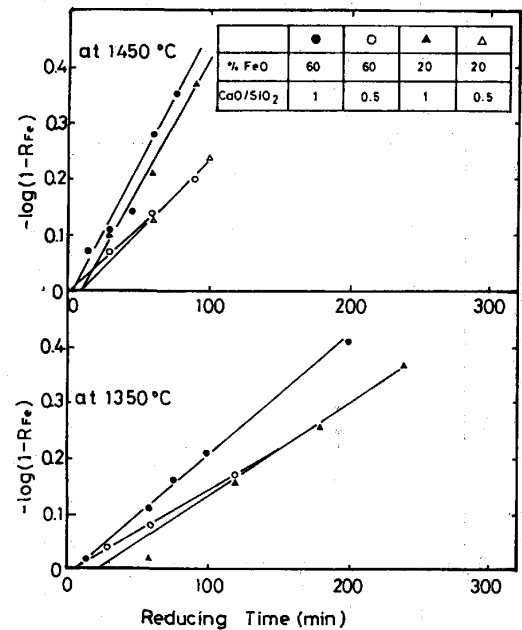


Fig.5 First Order Equation Plots of Iron Oxide Reduction in Iron Crucible.

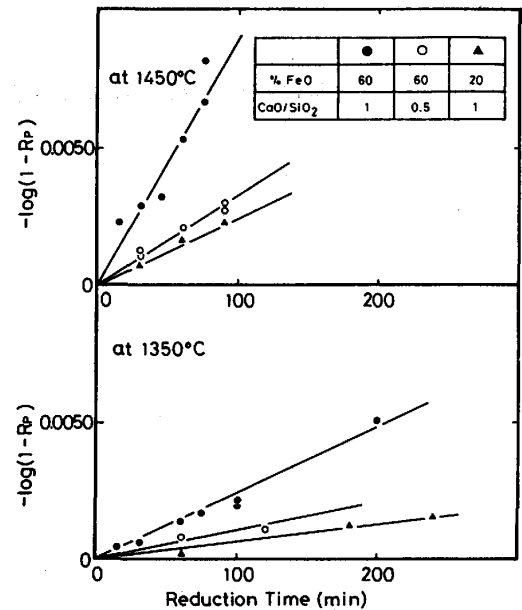


Fig.6 First Order Equation Plots of Phosphorus Oxide Reduction in Iron Crucible.

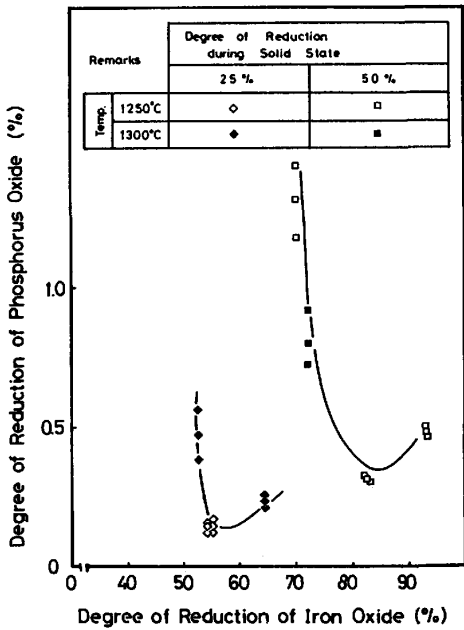


Fig. 7 Relationship between Degree of Phosphorus Oxide Reduction and Degree of Iron Oxide Reduction in the Case of Smelting Reduction in Reduced Iron Shell.

反応のように一次反応として整理することはできなかった。これは試料表面が溶融還元温度到達後すぐに還元を開始したために、溶融還元初期では固液共存状態の酸化物を還元したため、と考えられる。鉄殻中で溶融還元を行ったときにも (%Rp) と (%RFe)

の関係を示す曲線に極小値が現われたが、これを還元鉄の潜伏期間と関連づけることはできない。なぜなら、Fig. 7 に示すように、一度鉄中に入ったリンが酸化鉄の還元にもなって再び還元鉄から排出されているからである。溶鉄と溶融スラグ間でのリンの分配とスラグ中の FeO の濃度の関係は、Fig. 8 に示すようになっていることが報告されている。固体鉄と溶融スラグ間のリンの分配についてのこのようなデータは見当らないが、

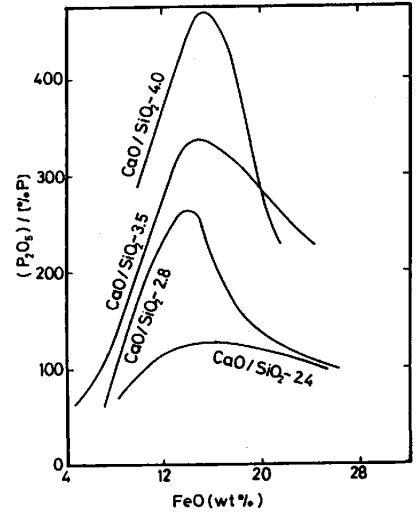


Fig. 8 Relationship between Distribution Coefficient of Phosphorus and FeO in Slag!

固体鉄と溶融スラグ間でのリンの分配とスラグ中の FeO 濃度の関係が Fig. 8 と似たような関係にあるならば、スラグ中のある FeO 濃度で分配比が最大になるため、還元鉄中のリン濃度と酸化鉄の還元率の間に極小値が生じてもおかしくはない。

5. 結言

りんを含有する溶融酸化鉄を還元し固体の鉄を生成させると、0.2 %P 以下の還元鉄を得ることができ。しかし、還元鉄と残存酸化物をきれいに分離することはかなりむずかしく、この分離方法が今後の課題として残された。

文献 1). 日本鉄鋼協会編, 鉄鋼製造法, 第1分冊, 製鉄製鋼, 丸善 (1972年), P.136.