

© 1988 ISIJ

技術報告

含ニオブ溶融スラグのガスによる還元挙動

櫻谷 和之*・古山 貞夫*・吉松 史朗*²

Behavior of Gaseous Reduction of Molten Slag Containing Niobium Oxide

Kazuyuki SAKURAYA, Sadao FURUYAMA and Shiro YOSHIMATSU

Synopsis:

The behavior of gaseous reduction of molten slag containing niobium oxide was examined for the purpose of making ferro-niobium alloy of good quality.

The molten slag containing niobium oxide was reduced in the crucibles made of high purity magnesia or pure iron with H₂ gas, CO gas and H₂-CO gas mixtures. The results are as follows;

(1) Iron oxide and P₂O₅ in the slag were easily reduced with H₂ gas while they were slightly reduced with CO gas at 1 450°C.

(2) The slag elements except FeO, Fe₂O₃ and P₂O₅ were scarcely reduced with H₂ or CO gas in the temperature range from 1 350 to 1 550°C.

(3) The reduction of FeO with H₂ gas was accelerated by the increase in MgO content in slag.

(4) The relation between (%FeO) and (%P₂O₅) in reduced slags is expressed in the following equation:

$$(\%P_2O_5) = 0.037(\%FeO) + 0.04$$

Key words: gaseous reduction; molten slag; niobium oxide; ferro-niobium.

1. 緒 言

中国で産出される鉄鉱石は、一般に鉄品位が低いが、希少金属が含まれていることが多い。内蒙古で産出される鉄鉱石には、希土類元素と Nb が含まれている。希土類元素については、選鉱過程で、あるいは高炉スラグとして分離回収され、利用されている。一方、Nb は未利用の状態、溶銑から Nb を分離回収する製錬技術について、熱力学的^{1)~6)} あるいは反応工学的⁷⁾⁸⁾ な研究が行われている。この銑鉄の特徴は P と Mn の濃度が著しく高いことで、この銑鉄を使用して高品質の鋼を製造する技術開発が、日中共同研究として 1981 年から行われてきた。

金属材料技術研究所では、連続溶銑処理工程の第 1 段炉で Si を、第 2 段炉で Nb を酸化除去することを目的とした実験操作を行い、第 2 段炉におけるスラグ中の Nb₂O₅ の濃度が 5.5~6.5% になることを示した⁹⁾。更に、操業条件を改良することにより Nb₂O₅ 濃度が 10% を超えることを確認した¹⁰⁾。

この含ニオブスラグは、従来のテルミット法によるフェロニオブの原料として使用されるニオブ原鉱石と比

較してニオブ含有量は高いものの、通常の選鉱による品位向上が望めないため、この含ニオブスラグに適した製錬方法を開発する必要がある。

SHAO⁴⁾ は含ニオブ溶銑を底吹き炉で処理したときに生成するスラグにコークスを添加することにより、スラグの予備還元を行い、脱 P₂O₅、脱 FeO と同時にスラグ中の粒鉄も除去し、Nb₂O₅ の品位を向上させた。更に、電気炉でこのスラグにコークスを加え完全に還元することにより、>16% Nb, 40~60% Mn, <8% C のフェロマンガニオブを製造した。しかし、合金添加剤として高張力鋼等に添加するには、P, C の濃度が高いという問題があり、より高品質のフェロニオブを製造するための改善が必要である。

ここでは、この含ニオブスラグから良質のフェロニオブを製造するための新しい製錬工程を開発することを念頭におき、その基礎研究として、還元ガスによる各スラグ成分の溶融還元挙動を調べ、予備還元処理条件を検討した。

2. スラグの予備還元

Table 1 は初期の溶銑処理実験操作において第 2 段炉

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 6 月 19 日受付 (Received June 19, 1987)

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

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

Table 1. An example of chemical analysis of Nb bearing slag.

	JC-11	X/Nb
Nb ₂ O ₅	4.59	1.0
MnO	50.46	12.7
SiO ₂	23.90	3.6
FeO	7.66	1.9
Fe ₂ O ₃	2.26	0.5
TiO ₂	2.13	0.4
P ₂ O ₅	0.46	0.07
Al ₂ O ₃	6.03	

Table 2. The chemical composition of ferro-niobium (JIS G 2319-1986).

	FNb 1	FNb 2
Nb+Ta	>60%	>60%
C	<0.20	<0.20
Si	<3.0	<3.0
P	<0.20	<0.20
S	<0.20	<0.20
Sn	<0.35	<3.0
Al	<4.0	<6.0

で生成された含ニオブスラグの化学成分の一例で、Nb₂O₅ 濃度がやや低いスラグである。Table 1 の右欄の数値はスラグ中の金属ニオブの重量を1としたときの他の元素の重量比を示したものである。これより、このスラグをこのままの状態ですべて還元したとしても、生成する含ニオブ合金中のニオブの濃度は5%程度にしかない。そこでTable 2に示すようなJISで規格化されたニオブ含有量の高いフェロニオブを作るためには、第1段階として、このようなスラグ中の鉄やリンの酸化物を予備還元によつて系外に除去し、スラグ中のNb₂O₅ と鉄酸化物の割合を適当な比に高めてから、第2段階の還元を行う必要がある。

スラグ中の特定元素を選択的に還元し、これらを系外に分離するためには、スラグが固体状態よりも溶融状態のほうが総合的に有利であると考えられる。その理由は、溶融するための熱エネルギーは多く必要となるが、高温のため反応が速く終了することと、固相で還元する場合には生成物の分離のための粉碎工程が最終的に必要となるからである。

一方、還元剤は、反応温度に対応して気体、液体、固体の三つの状態が考えられるが、本報告では、気体還元剤としてH₂ガスとCOガスを使用した溶融還元実験を行う。

3. 実験方法

3.1 装置及び方法

外径36mm、内径30mm、高さ100mmの緻密な高純度マグネシア製の平底るつぽに、試料スラグ50gを入れ、ランタンクロマイト(LaCrO₃)発熱体を使用し、

Table 3. Chemical composition of synthetic slags.

	NS-1	NS-9
Nb ₂ O ₅	4.42%	8.29%
MnO	47.34	46.52
SiO ₂	18.70	19.42
FeO	—	—
Fe ₂ O ₃	17.65	16.66
P ₂ O ₅	0.46	0.42
Al ₂ O ₃	9.12	4.78
TiO ₂	2.45	1.94
MgO	0.70	1.74

PID制御により5°C/minの割合で実験温度まで昇温した。なお予備実験で炉内均熱帯を測定し、その中に入るつぽ全体が入るように位置を決めた。るつぽ底に接したPt-6%Rh/Pt-30%Rh熱電対で測温し、これをスラグの温度とした。昇温及び降温時には、るつぽ上端から50mmの位置の内径4mmのアルミナ管先端より、窒素ガスを吹込みるつぽ内を不活性雰囲気にした。実験温度に達した時点で、窒素ガスを還元ガスに切り換え、還元を開始した。還元ガスは市販のH₂、COガスボンベより流量計を経て直接炉内に流入し、H₂、CO単味、あるいは混合ガスの場合でもそれらの流量は3l/min一定とした。所定の時間の後、窒素ガスに再度切り換え、還元を終了させた。還元終了後、スラグをるつぽごと室温まで徐冷し、固化したスラグを粉碎し、生成した鉄粒を除去するために磁選を行つてから化学分析を行つた。

マグネシアるつぽを使用した還元実験と対比するために、純鉄るつぽを使用した還元実験も行つた。このとき使用した純鉄るつぽは、電解鉄を真空溶解し、鍛造圧延した棒材から削り出したもので、寸法形状はマグネシアるつぽと同一である。電気炉内のるつぽの位置関係及び実験方法は、マグネシアるつぽの場合と同じである。

3.2 実験試料

Table 3に実験に使用した試料スラグの化学分析値を示す。試料スラグNS-1は低濃度Nb₂O₅含有スラグを、NS-9はやや高濃度のNb₂O₅含有スラグを想定したものである。合成スラグは成分の均質化を目的として以下のように製造した。市販の試薬を目標成分の割合に配合し、2hボールミル内で混合したのち、ペレタイザーにて水のみをバインダーとしてペレット化し、これを1000°C、4h焼成した。次にこの焼成ペレットをプロパン酸素バーナーで完全に溶解した後、急冷固化し、4.7mm以下に粉碎した。酸素が過剰な状態で溶解しているので、実験操作時に生成したスラグ(JC-11)と異なり、スラグ中の鉄分はすべてFe₂O₃となりFeOが存在していない。しかしながら、還元初期にFe₂O₃は容易にFeOまで還元されるものと仮定し、実験を行つた。

4. 実験結果及び考察

4.1 マグネシアるつぼ中での水素による還元

Fig. 1 にマグネシアるつぼを使用し、還元温度 1450°C 、還元ガスとして H_2 を用いた場合の低濃度 Nb_2O_5 スラグ NS-1 の還元挙動を示す。還元時間 60 min で FeO 、 Fe_2O_3 はほとんど還元され、それぞれ 2%、0.5% まで低下した。 P_2O_5 は、スラグ中の FeO 濃度が 6% 以下になった時点より還元が進行している。 Nb_2O_5 は、還元の初期に酸化鉄が還元された分だけ、見掛けの濃度の増加を示すが、それ以後はほとんど変化がなかった。 MgO は時間とともに増加するが、これはるつぼ材の MgO がスラグ中へ溶出することによるもので、熔融スラグ表面とるつぼの接触している部分がリング状に損耗しているのが観察された。 MnO 、 SiO_2 は還元初期に MgO の増加による見掛けの濃度低下があるものの、全体として大きな変化は示さなかった。

4.2 純鉄るつぼ中での水素による還元

マグネシアるつぼを使用した実験では、スラグ中の MgO の増加による影響が考えられるため、純鉄るつぼを使用した還元実験を行った。Fig. 2 に純鉄るつぼを使用し、還元温度 1450°C 、還元ガスとして H_2 を用いた場合の低濃度 Nb_2O_5 スラグ NS-1 の還元挙動を示す。当然のことながら MgO はほとんど増加しないかわりに、鉄るつぼでは酸化鉄の還元はあまり進行せず、 FeO は 8% に、 Fe_2O_3 は 3% に低下したにすぎなかった。

固体酸化鉄を H_2 または CO で還元するときの、還元

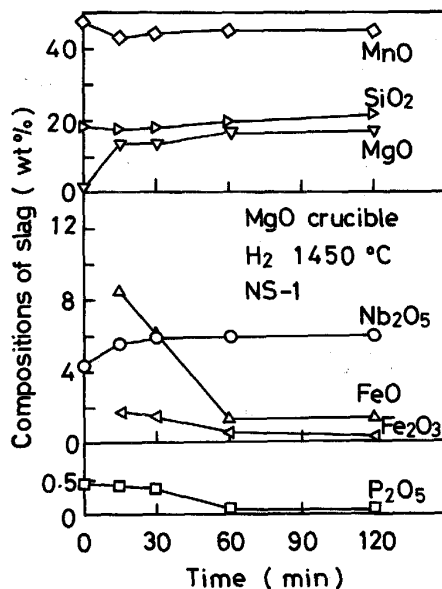


Fig. 1. Reduction of molten slag in MgO crucible with H_2 gas at 1450°C .

速度に及ぼす MgO 添加の影響は、還元の促進¹¹⁾¹²⁾、遅滞¹³⁾¹⁴⁾、効果なし¹⁵⁾¹⁶⁾の相反した報告があるが、今回の熔融スラグ中の場合には促進される結果となった。本実験に使用したスラグのように、塩基度がかなり高い場合には MgO の増加に伴う FeO 活量の増大により、還元が促進されるものと考えられる。

Nb_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 の挙動については、マグネシアるつぼを使用した場合と変わらなかった。

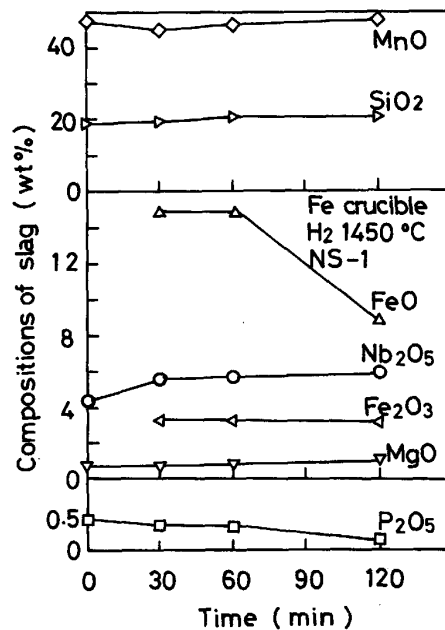


Fig. 2. Reduction of molten slag in iron crucible with H_2 gas at 1450°C .

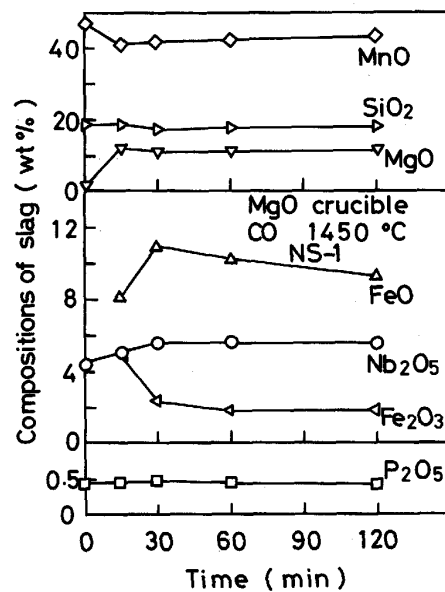


Fig. 3. Reduction of molten slag in MgO crucible with CO gas at 1450°C .

4.3 CO による還元

Fig. 3 に、マグネシアるつぽを使用し、還元温度 1450°C、還元ガスとして CO を用いた場合の低濃度 Nb₂O₅ スラグ NS-1 の還元挙動を示す。H₂ の場合と異なり、120 min 経過後も FeO は 9% までしか還元が進まなかった。同様に P₂O₅ も還元されず、初期濃度とほぼ同じ値を示している。他のスラグ成分 Nb₂O₅, MnO, SiO₂, MgO については、H₂ 還元の場合と同様な挙動を示した。

4.4 H₂-CO 混合ガスによる還元

次に、H₂-CO 混合ガスによるスラグの還元挙動を調べた。還元条件は、還元温度 1450°C、還元時間 60 min で NS-1 スラグを使用した。マグネシアるつぽの場合

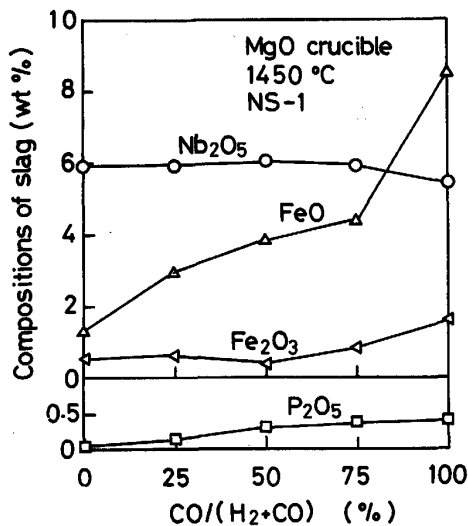


Fig. 4. Influence of reducing gas composition on the reduction of molten slag in MgO crucible.

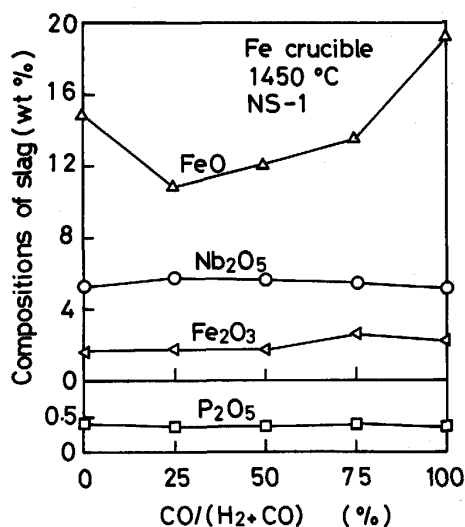


Fig. 5. Influence of reducing gas composition on the reduction of molten slag in iron crucible.

を Fig. 4 に、純鉄るつぽの場合を Fig. 5 に示す。マグネシアるつぽを使用した場合は、CO 濃度の増加とともに FeO の濃度は 1.5% から 8.5% までと還元が進行していく傾向があるが、純鉄るつぽの場合には、CO 濃度にかかわらず FeO 濃度は 10% 以下にはならず還元があまり進行しなかった。P₂O₅ は、マグネシアるつぽの場合、CO 濃度の増加とともに 0.04% から 0.38% まで変化した。純鉄るつぽの場合には、CO 濃度にかかわらず濃度変化を示さなかった。

更に、Nb₂O₅ 濃度の影響をみるための比較実験として、還元温度 1450°C、還元時間 60 min でマグネシアるつぽを使用したときの、高濃度 Nb₂O₅ スラグ NS-9 の還元挙動を Fig. 6 に示す。CO 濃度が 25% のときに、FeO, P₂O₅ ともに還元が最も進行した。

混合ガスを使用したときの、MnO, SiO₂ の挙動は、図に示さなかったが、いずれのスラグの場合も H₂ 還元のとほぼ同じ挙動を示した。

4.5 H₂ 及び CO ガスによる還元挙動の比較

マグネシアるつぽを使用した場合に、スラグの H₂ ガス還元では実験終了後のるつぽ底部に、径が 2 mm 以下の球状の金属粒が多数観察された。その化学分析を行ったところ、Fe 以外の主な元素は、1.73% P, 1.45% Mn, 0.09% Nb であった。このことより、H₂ ガスによる還元機構としては次のように考えられる。H₂ によって、FeO, P₂O₅ ともに同程度に還元されるため、低融点の溶融 Fe-P 合金（共晶温度 1050°C）が生成される。これがスラグ中で容易に液滴となり、沈降、分離するため、スラグ中の FeO, P₂O₅ 濃度がともに低下するまで還元が進行するものと思われる。

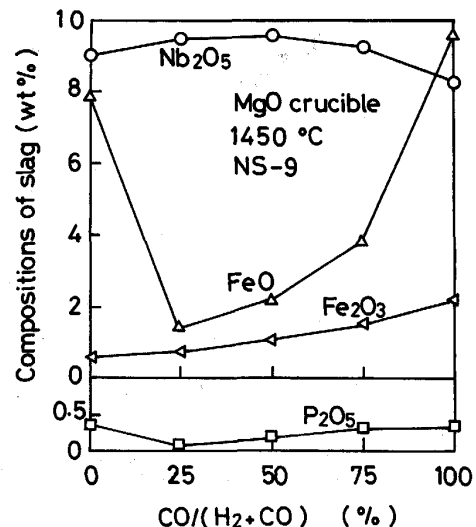


Fig. 6. Influence of reducing gas composition on the reduction of molten slag containing 8% Nb₂O₅.

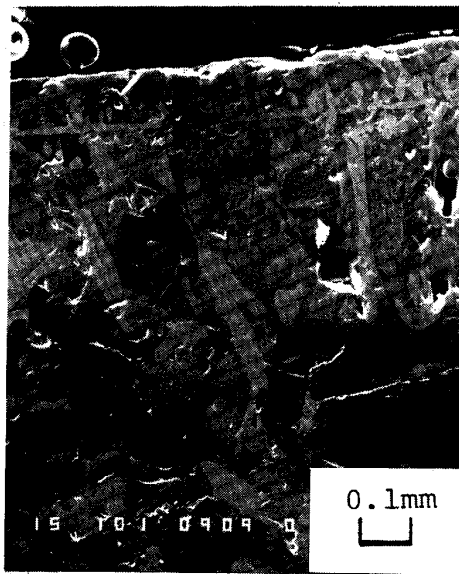


Photo. 1. Microstructure of cross section of the reduced slag in the vicinity of surface.

一方、CO ガスによる還元では、実験終了後のるつぼ内のスラグ表面から0.1 mm 程度のところに表面と平行に薄い金属膜が観察された (Photo. 1)。この現象は、長坂ら¹⁷⁾の純粋なウスタイトのCO ガス還元の観察結果とも一致している。更に、この部分のEPMA 像を調べたところ、Photo. 2 に示されるように、この金属膜が鉄であることが認められた。また、金属鉄の部分からのPの検出を試みたが、検出されなかつた。このことより、CO ガスによる還元機構は次のように考えられる。CO ガスでは、 P_2O_5 還元がほとんど進まないため、FeO の還元だけにとどまる。したがって、還元温度 1450°C ではスラグ表面近傍に固相の金属鉄膜が生成し、スラグと還元ガスとの接触が阻害されるため、FeO 自体の還元もそれほど進まなかつたものと思われる。この場合、長坂ら¹⁷⁾、月橋ら¹⁸⁾も報告しているように、 $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}(\text{in Fe})$ のいわゆる炭素析出反応はほとんど進行せず、生成した鉄膜への浸炭も行われないため、生成鉄の融点がほとんど低下せず固相の金属鉄膜のまま

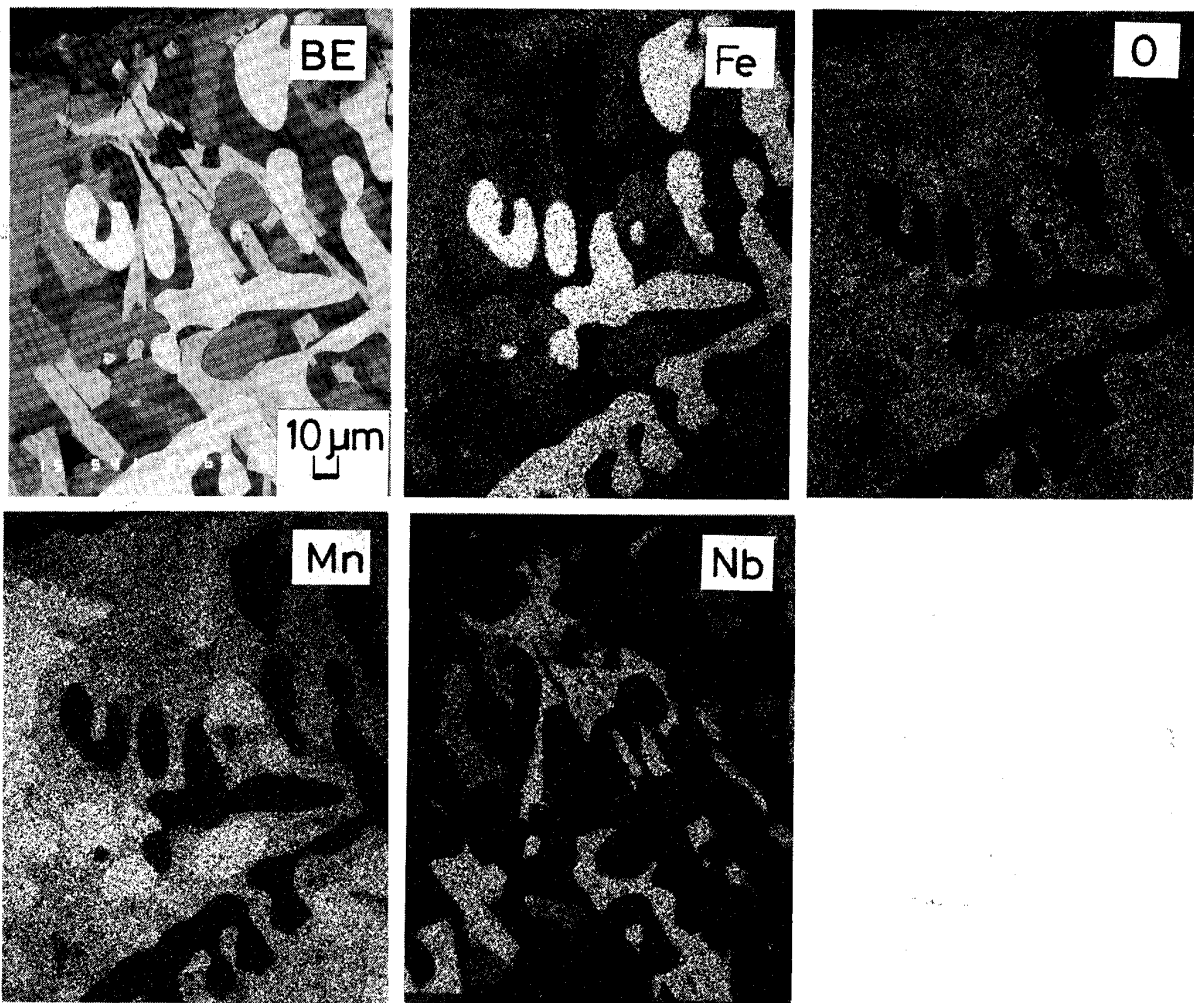


Photo. 2. EPMA images of the reduced slag in the vicinity of surface.

であつたと考えられる。

4.6 還元温度の影響

還元温度を変化した場合のスラグの還元挙動を Fig. 7 に示す。使用したスラグは NS-1 で、還元時間 60 min、マグネシアるつぽを用いた。図中の実線は H₂ ガス還元、破線は CO 還元の場合で、左側縦軸上に還元する前の各スラグ成分の値を示している。H₂ ガス還元、CO ガス還元のいずれの場合も、温度の上昇とともにるつぽの侵食が著しくなり、スラグ中の MgO 濃度が増大している。実験後の観察で特に 1550°C ではスラグ溶融前のるつぽの厚み 3 mm がほとんど 0 になつていた。このように、スラグの侵食に対し少し強いとされている高純度マグネシアるつぽでも、1550°C で 3 mm/h 程度で侵食が進むことは、更に高温におけるスラグの還元を考えた場合、耐火材料に関して多くの問題点が残されていると推察される。

H₂ ガス還元の場合、1400°C を超えると FeO は 2% 台に低下しており、比較的低い温度でもよく進行していることがわかる。一方、CO ガス還元の場合は、1550°C でも初期濃度の約 1/2 の 8% までしか還元が進行しなかつた。P₂O₅ は H₂ ガス還元の場合には、1450°C を超えるとほぼ 0.1% 以下となつたが、CO ガス還元の場合には、還元が十分進行せず 1550°C でも 0.4% にとどまつた。P₂O₅ の還元挙動は、FeO の濃度と連動した挙動を示している。Nb₂O₅、MnO、SiO₂ の挙動は、初期濃度に対して若干ちがいがあつたものの、FeO

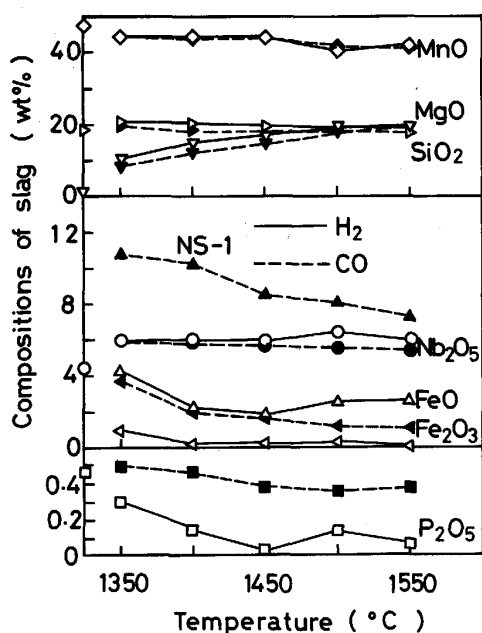


Fig. 7. Comparison between H₂ and CO gas reduction of molten slag.

の還元起因する濃度増加や MgO の増加に起因する濃度減少の影響を受けているものと考えられる。

高濃度 Nb₂O₅ スラグ NS-9 についての温度を変化したときの還元挙動を Fig. 8 に示す。還元条件は、低濃度 Nb₂O₅ スラグ NS-1 の場合と同じである。実験値に多少のばらつきはあるが、還元温度の上昇とともに FeO は H₂ ガス還元の場合のほうが進行している。しかし、P₂O₅ に関しては、CO ガス還元では温度の上昇とともにわずかに還元されるが、H₂ ガス還元では 1450°C までは CO ガス還元と同じ還元挙動を示し、1500°C 以上の温度で還元が急速に進行している。P₂O₅ の還元挙動は、NS-1 スラグの還元と同様に FeO の濃度変化に連動した挙動を示している。Nb₂O₅、MnO、

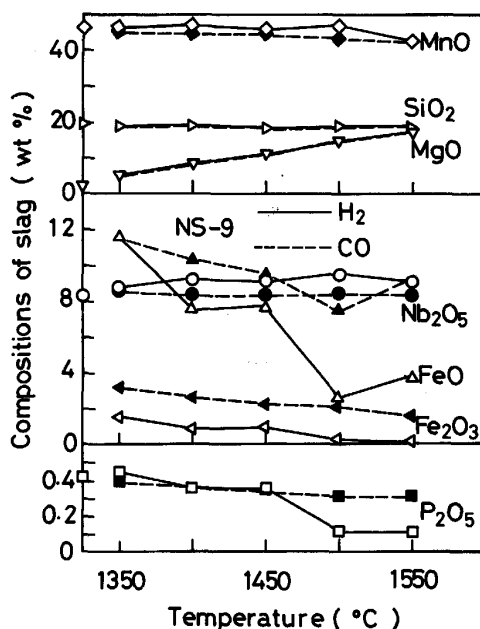


Fig. 8. Comparison between H₂ and CO gas reduction of molten slag containing 8%Nb₂O₅.

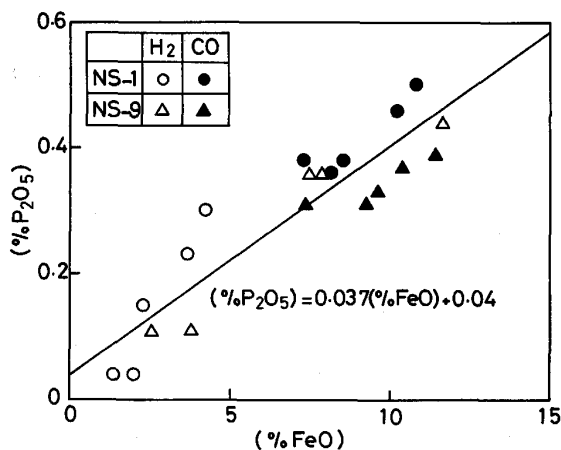


Fig. 9. Relation between (%FeO) and (%P₂O₅) in the slags reduced with H₂ or CO gas.

SiO₂ の挙動については、NS-1 スラグの場合と同様であった。

還元されたスラグ中の (%P₂O₅) と (%FeO) との関係を Fig. 9 に示す。還元ガスの種類、還元温度、スラグ組成が変化しても、スラグ中の (%P₂O₅) と (%FeO) との間にはほぼ直線関係が認められる。最小二乗法によりその関係を求めると次式が得られた。

$$(\%P_2O_5) = 0.037(\%FeO) + 0.04$$

ところで、Table 2 に示した JIS のフェロニオブでは、Nb/P > 300 であり、スラグ NS-1 では Nb/P = 15 となるため、このスラグでは初期濃度の 1/20 程度になるまで P₂O₅ を還元する必要がある。しかし、低濃度 Nb₂O₅ 含有スラグ NS-1 では、ガス還元を完全に行つたとしても、実験温度範囲では上式に示されるように、(%P₂O₅) が 0.04% 以下にならないため、予備還元の目的は十分に達せられない。一方、高濃度 Nb₂O₅ 含有スラグ NS-9 では、予備還元後の Nb/P > 300、(%P₂O₅) の最小値 0.04 から、Nb₂O₅ の初期濃度が 7.8% 以上あればよいので、ガス還元を完全に行うことにより予備還元の目的はほぼ達せられると考えられる。還元ガスによるスラグの予備還元は、含 Nb 溶銑処理炉で生成するスラグ中の Nb₂O₅ 濃度が 7.8% 以上のものに対して有効であり、この範囲のスラグ組成となるような作業を行う必要がある。

5. 結 言

Nb₂O₅ を含有するスラグから良質のフェロニオブを製造するための基礎研究として、還元ガスによるスラグの溶融還元実験を行い、予備還元処理条件を検討した。その結果、各スラグ成分の還元挙動について、次の結果が得られた。

- (1) スラグ中の FeO, Fe₂O₃, P₂O₅ は、H₂ ガスによりよく還元されるが、CO ガスでは還元が進行しにくい。
- (2) Nb₂O₅, MnO などの FeO, Fe₂O₃, P₂O₅ 以外のスラグ成分の還元はほとんど進行しない。

(3) スラグ中の MgO が増加することにより、H₂ ガスによる FeO の還元は促進される。

(4) P₂O₅ は、FeO 濃度に比例して還元され、(%P₂O₅) = 0.037(%FeO) + 0.04 なる関係がある。

(5) Nb₂O₅ を含有するスラグを H₂ ガスを用いて予備還元を行い、FeO と P₂O₅ を同時に除去することにより、Nb₂O₅ を相対的に高めたスラグを生成することができることを確認した。

文 献

- 1) Q. ZHANG: Iron and Steel (in Chinese), **15** (1980) 8, p. 13
- 2) Z. LIN, R. ZHOU, C. HONG, H. LI, Y. HUANG and Y. WANG: Iron and Steel (in Chinese), **16** (1981) 5, p. 6
- 3) Y. CHEN, K. DENG and G. QIAN: Iron and Steel (in Chinese), **16** (1981) 5, p. 10
- 4) X. SHAO: Iron and Steel (in Chinese), **17** (1982) 2, p. 23
- 5) Z. LIN and R. ZHOU: Iron and Steel (in Chinese), **17** (1982) 2, p. 31
- 6) Q. HAN, J. DENG and S. HUANG: Iron and Steel (in Chinese), **17** (1982) 12, p. 13
- 7) Y. XIA: Iron and Steel (in Chinese), **15** (1980) 8, p. 6
- 8) L. WANG, Z. TANG and Y. CHEN: Iron and Steel (in Chinese), **20** (1985) 10, p. 45
- 9) A. FUKUZAWA, R. NAKAGAWA, S. YOSHIMATSU, Z. LIN and R. ZOU: The 2nd Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel (1983), p. 264
- 10) 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 佐藤 彰, 尾崎 大, 林 宗彩, 周 栄章, 黄 擘, 姜 鈞普: 鉄と鋼, **72** (1986), S126
- 11) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二, 岩井雅治: 鉄と鋼, **67** (1981), S670
- 12) M. MOUKASSI, M. GOUGEON, P. STEINMETZ, B. DUPRE and C. GLEITZER: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 383
- 13) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2040
- 14) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1692
- 15) R. NICOLLE and A. RIST: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 429
- 16) T. El KASABGY and W-K. LU: Metall. Trans. B, **11** (1980), p. 409
- 17) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 204
- 18) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 750