

# 水素製鉄実現のための不純物元素のメタル-スラグ間分配

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教 丸岡伸洋

## 1. 緒言

現行の炭素を用いた鉄還元法(高炉)は炭素飽和であるため酸素ポテンシャルが低すぎ、P や Si などの不純物元素までもが還元されている。これに対し水素還元では酸素ポテンシャルを高く制御可能で、不純物含有量の少ない鉄を生成出来る可能性がある。炭素飽和でないためその融点は高く固体鉄が得られるが、固体鉄への不純物元素の分配挙動は明確でない。そこで本研究では熔融酸化物からの固体鉄析出時の P, Mn および Si のメタル-スラグ間分配を測定し、不純物の少ない鉄を得られるスラグ組成、酸素分圧などの条件を調査した。

現行の高炉転炉法による鉄鋼生産では高炉で鉄鉱石を還元し、溶銑予備処理、転炉、2次精錬などで Si, P, S などの不純物元素を除去する。現在までメタル-スラグ間の不純物元素の平衡分配におよぼすスラグ組成、酸素分圧の影響は数多く検討されてきたが、その多くは製鋼プロセスのスラグ組成、酸素分圧近傍の検討であり、提案されている各種モデル<sup>1)</sup>が本研究の実験条件域(Fig.2の領域③)へ外挿可能か確認が必要である。酸化物熔融還元は国内外問わず古くから数多く検討されており、国内を代表とする DIOS プロセス<sup>2)</sup>では、生産性確保のため温度を高くせざるをえなかった。一方、水素の還元速度は一酸化炭素よりも速いことが知られており<sup>3)</sup>、低温でも十分な生産性を確保できる可能性がある。プロセスの低温化は投入エネルギーの削減、耐火物溶損抑制の点で有利である。熔融酸化物を還元し溶鉄を得る際の反応速度に関する検討は多く報告されているが、低温で還元し固体鉄を生成させる際の不純物元素の還元挙動に関する検討はほとんどなされていない。

## 2. Factsage による試算

研究に先立ち、計算熱力学ソフト Factsage で平衡組成を試算した。計算条件は Table 1 に示すとおりで、焼結鉱、高炉原料からコークスを除いた組成の各種温度、酸素分圧下における鉄鉱石還元平衡を試算した。

Table 1 計算に用いた原料組成

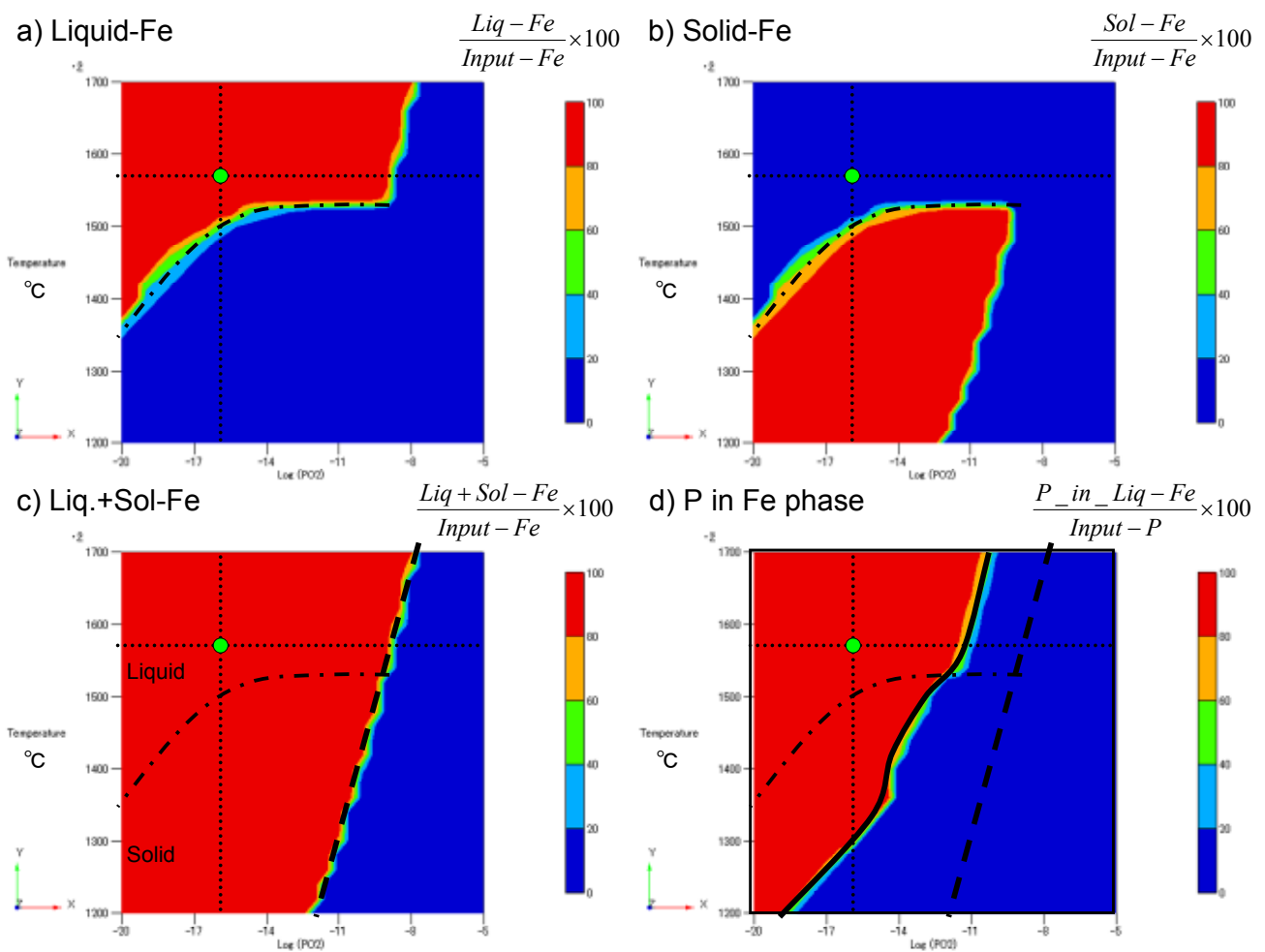
Process	Amount[kg]	[%]	T-Fe	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	P2O5	MnO
Sintering	155	Lime	0.25	92.14	1.30	0.25	0.76	0.03	0.03
	1179	Powder ore	56.96	0.19	5.79	2.73	0.19	0.091	0.12
BF	15	Lime	0.25	92.14	1.30	0.25	0.76	0.03	0.03
	339	Lump ore	66.4	0.1	2.9	1.2	0.01	0.13	0.01

[kg]	T-Fe	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	P2O5	MnO
Lime	0.4	142.6	2.0	0.4	1.2	0.0	0.0
Powder ore	671.4	2.2	68.3	32.2	2.2	1.1	1.4
Lime	0.0	13.8	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0
Lump ore	225.0	0.3	10.0	3.9	0.0	0.5	0.0

Total	896.9	158.9	80.4	36.5	3.6	1.6	1.5
-------	-------	-------	------	------	-----	-----	-----

Fig.1に不純物の鉄相への混入率をカラーマップで示す。a) b)は液相鉄、固体鉄の還元度を示しており、 $P_{O_2}=10^{-9}\sim 10^{-11}$  atm では鉄の融点の 1535°C付近が固液の境界である。炭素を用いないため融点は銑鉄より高い値を示す。 $P_{O_2}=10^{-11}$  atm 以下の酸素分圧では P や Mn 等の不純物が還元され鉄に混入するため、固液の境界は低温側にシフトする。現行の高炉炉床は炭素飽和であり、その酸素分圧は温度により一意に決まる。C-CO 平衡から算出すると 1570°Cにおける酸素分圧は  $10^{-16}$  atm であり、図中の丸印に示す位置である。d) e) f)より現状の高炉炉床条件では P, Mn が全量、Si は一部還元され鉄中に混入することが分かる。

Fig.1 の結果を Fig.2 にまとめた。①未還元の酸化物領域、②液相鉄領域、③固相鉄領域、④P および Mn が還元し液相鉄に混入する領域、⑤P および Mn が還元し固相鉄に混入する領域、⑥Si も還元する領域に分かれる。図中の丸印は現行高炉炉床条件を示す。炉床は炭素飽和で、その酸素分圧は温度により決まる。1570°Cの酸素分圧は  $10^{-16}$  atm で、鉄鉱石中の P, Mn はほぼ全量、Si は一部還元され溶鉄中に不純物として存在することが分かる。つまり、炭素還元では炭素飽和となるため酸素ポテンシャルが低すぎ、Fig.2 の③の領域に入らない。一方、水素還元下では固体炭素が存在しないため任意の酸素分圧に制御可能で、図中着色領域条件下で操業すれば不純物含有量がきわめて少ない鉄を製造できる可能性がある。



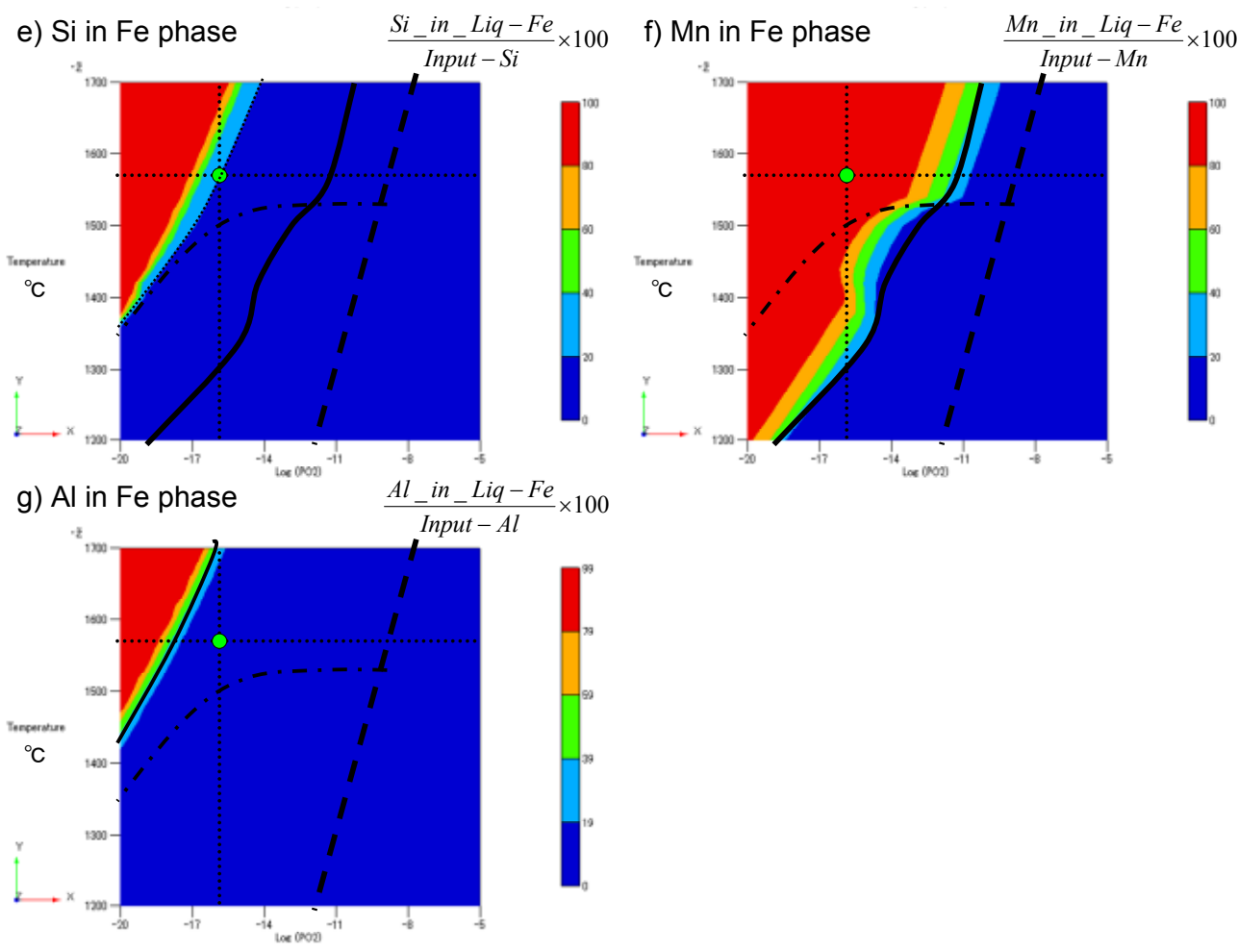


Fig. 1 Factsage による不純物還元率試算のカラーマップ

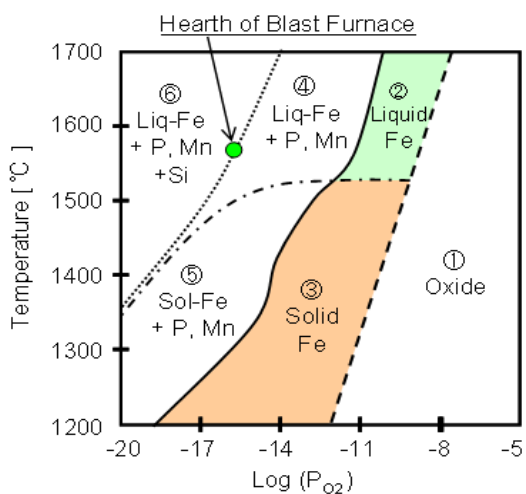


Fig.2 各種酸素分圧および温度における平衡相

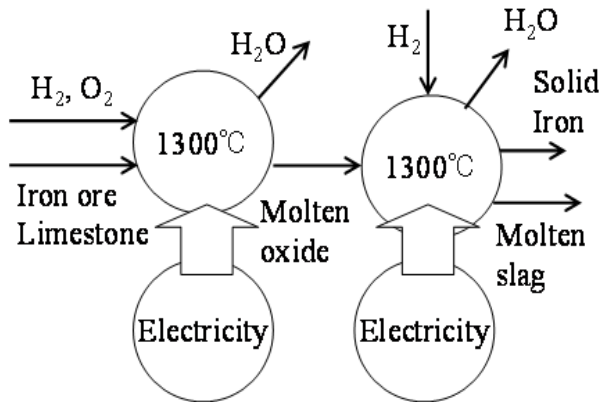


Fig.3 提案する水素溶融還元製鉄法のプロセスシステム図

そこで本研究では Fig.3 に示す水素溶融還元製鉄法を提案した。まず鉄鉱石に石灰石などを添加し電気または水素燃焼熱で溶融酸化物を生成する。次に水素で還元して固体鉄を得る。得られた固体鉄は

次工程で電気炉溶解し精錬および成分調整を行う。過去に研究された DIOS<sup>2)</sup>と類似するプロセスであるが、還元剤は炭素ではなく水素であり、炭素が存在しないため鉄の融点は高く固体鉄が得られる点が異なる。炭素を用いないので温度のみで酸素分圧が決定されず、P や Si などの不純物元素の還元抑制可能な条件下での操業が期待できる。

### 3. P 分析の検討

本研究を遂行するにあたり、P の微量定量分析が必要である。一般的に P 分析はモリブデン錯体を用いた吸光光度法が用いられるが、温度、保持時間、作業者のスキル、共存イオン(特に鉄)が大きく影響し、取り扱いには注意が必要である。本研究では ICP-AES で P 分析を行った。ICP-AES は他元素同時分析可能な測定機器であるが、P の感度は著しく小さい。Table 2 に P 含有鉄 0.5g を酸溶解して 50mL に調整した時の溶液中 P 濃度を示す。鉄中 P 濃度 0.01%を分析ためには溶液中 1ppm の分析感度が必要で、その際の溶液中鉄濃度は 10000ppm に達することがわかる。

Table 2 0.5g の鉄試料を酸溶解して 50mL にしたときの Fe および P の濃度

P content in metal		Content in 50mL solution	
[%]	[ppm]	P [ppm]	Fe [ppm]
1	10000	100	10000
0.1	1000	10	10000
0.01	100	1	10000
0.001	10	0.1	10000

Fig.4 に通常の方法で測定した P の ICP-AES スペクトルを示す。ピークは検出できているものの 10ppm で約 700count とピーク高さは低く、定量性は悪い。そこで超音波ネブライザーおよびスペクトルスキニングメソッドを用いて感度の向上を試みた。通常のネブライザーは細管から噴霧した溶液をアルゴン気流でプラズマに導入するのに対し、超音波ネブライザーは溶液を超音波発振子により霧化し、アルゴン気流でプラズマに導入する。この方法によりプラズマに到達する溶液量が増加する。測定結果を Fig.5 に示す。1ppm あたり 4000count と十分な強度を示した。

実際のサンプルには高濃度の Fe が含まれる。Fe を 1000ppm 含む溶液のスペクトルを Fig.6 に示す。P の波長の前後に Fe の巨大なピークが存在するが 0.5ppm 程度の P のピークは判別可能である。Fig.7 に P を 5ppm 含む溶液の Fe を 800,1000,1200ppm と変化させた試料のスペクトルを示す。鉄濃度が高いほど前後の Fe ピークは大きくなり、それに伴い P ピークのベースライン高さが変化した。これらの試料の P 分析結果を Fig.8 に示す。分析に用いた検量線は Fe 1000ppm を含む P 0, 5, 10ppm で作成した。鉄濃度により P 濃度は変化した。つまり、正確な分析のためには試料、標準物質の Fe 濃度を正確に一致させる必要があることがわかる。しかしながら、実験の都合上分析試料の重量を正確に一致させることはむずかしく、さらに試料には Fe 以外の元素も含まれており、それらの濃度により Fe 濃度も変化する。

次に Fe の影響を除くために有機溶媒(MIBK)で試料溶液中から Fe を取り除いた。その結果 Fe のピークは消え、Fig.5 と同様な P のみのスペクトルが得られた。この方法を用いて日本鉄鋼標準物質を分析した結果を Table 3 に示す。分析値は認証値と近い値で、概ね良好な分析結果が得られた。従って本研究では Fe 試料を酸溶解後、MIBK で Fe 除去し、超音波ネブライザー仕様の ICP-AES で分析することとした。なお本手法は Cu を含む試料の場合、強い干渉を受けるため不向きである。

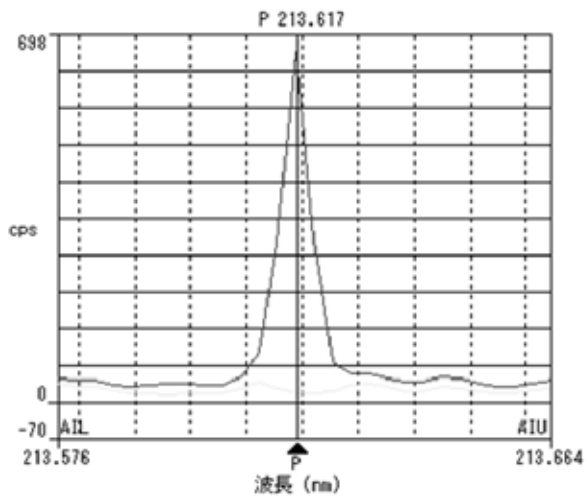


Fig.4 10ppm-P の通常の ICP-AES スペクトル

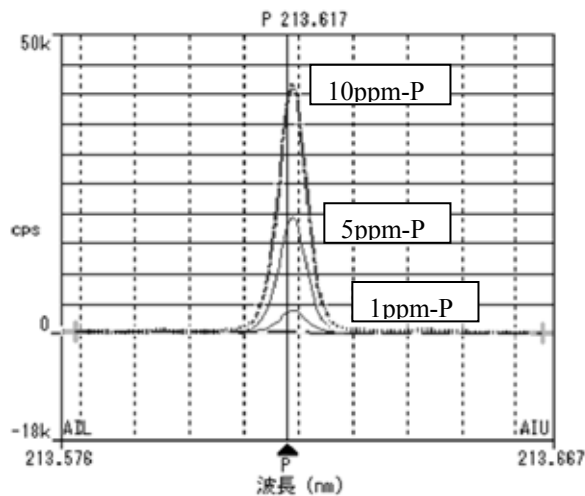


Fig.5 超音波ネブライザーを使用した ICP-AES スペクトル

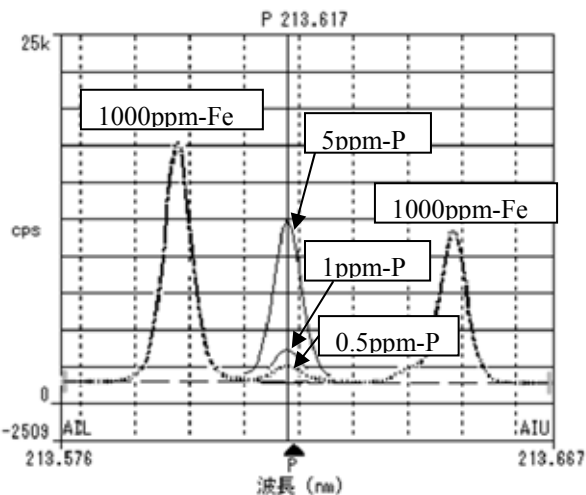


Fig.6 鉄を含む試料の ICP-AES スペクトル (超音波ネブライザー仕様)

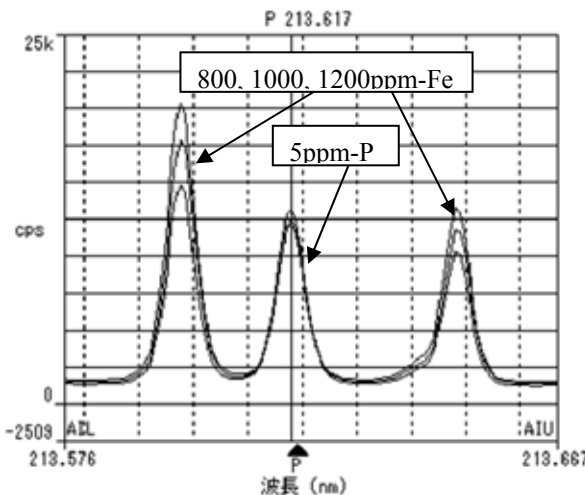


Fig.7 鉄濃度のスペクトルにおよぼす影響

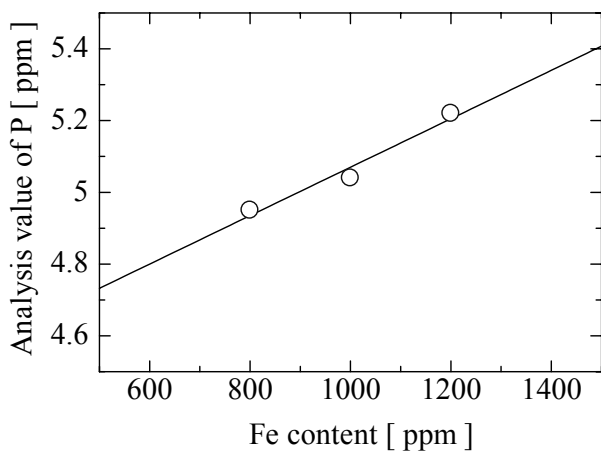


Fig.8 Fe 濃度の P 濃度におよぼす影響

Table 3 JIS 鉄鋼認証物質の分析結果

JIS	P conc.(%)	
	Certificate	Analysis
155-15	0.0016	0.0020
233-1	0.0069	0.0063

## 4. 平衡実験

### 4.1. 実験装置および手順

本研究では固体鉄-熔融スラグ間の不純物元素分配を測定した。熔融スラグを還元して固相の鉄を得た場合、スラグ中に鉄が分散することが予想され、鉄を分離回収後分析するのは非常に困難である。そこで本研究では Jeoungkiu ら<sup>4)</sup>や伊藤ら<sup>5)</sup>を参考にした手法を用いて平衡試験を行った。以下に手順を示す。Fig.9 に示す縦型抵抗炉内を用いて、MgO りつぽに入れた酸化物試薬を1350℃で熔融後、固体鉄片(0.1mm×25mm×30mm)を熔融酸化物に浸漬させ、一定時間保持後取り出し急冷した。保持時間は予備実験により20時間とした。雰囲気はCO/CO<sub>2</sub>混合ガスでP<sub>O<sub>2</sub></sub>=10<sup>-13</sup>~10<sup>-11.5</sup>atmに制御した。得られた鉄試料はダイヤモンドリユーターで表面に付着したスラグを除去後、酸溶解しMIBKで鉄分離後、超音波ネブライザー仕様ICP-AESでP分析した。スラグ試料は微粉碎し、金属Feを臭素メタノールで除去後酸溶解し、SiO<sub>2</sub>は重量法、その他の元素はICP-AESで分析した。

### 4.2. 結果

P分配比L<sub>p</sub>への酸素分圧の影響をFig.10に、スラグ中全Fe濃度の影響をFig.11に示す。当然だが酸素分圧や塩基度の上昇に伴いL<sub>p</sub>は増加した。またFig.11よりT・Feを5%、塩基度1の場合P分配は50程度になることがわかる。この時メタル中のP濃度[%P]は0.024mass%程度で、この値は転炉精錬後の[%P]と同水準の十分低い値である。

本研究の実験結果をBALAJIVAら<sup>6)</sup>、水渡ら<sup>7)</sup>、Healyら<sup>8)</sup>の提案式と比較したがよい相関関係は得られなかった。これらの脱磷平衡式は溶鉄/製鋼スラグ間のP分配平衡の測定データを基に確立された実験式である。本実験は実験温度、スラグ組成が異なるうえ、鉄が固体として存在しているため、適応させるためにはモデル式の改良が必要である。今後、さらに広範囲の酸素分圧、スラグ組成での測定を行い、最終的にモデル化する予定である。

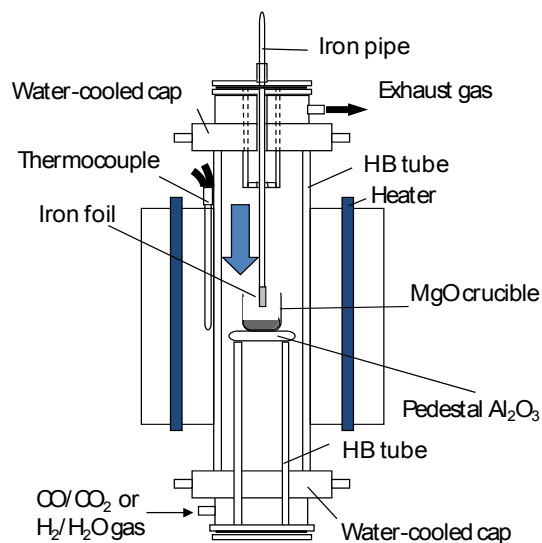


Fig.9 実験装置図

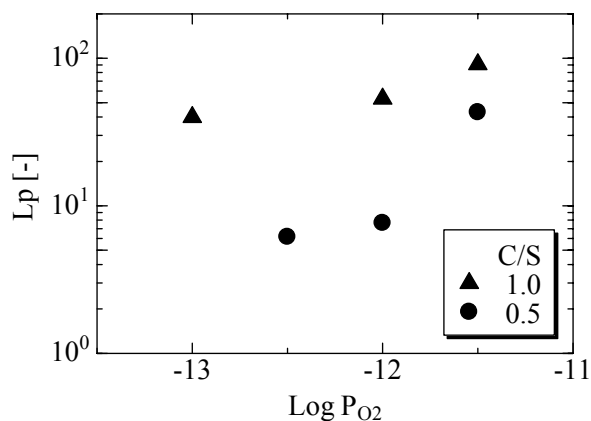


Fig.10 酸素分圧と固体鉄-スラグ間のP分配の関係

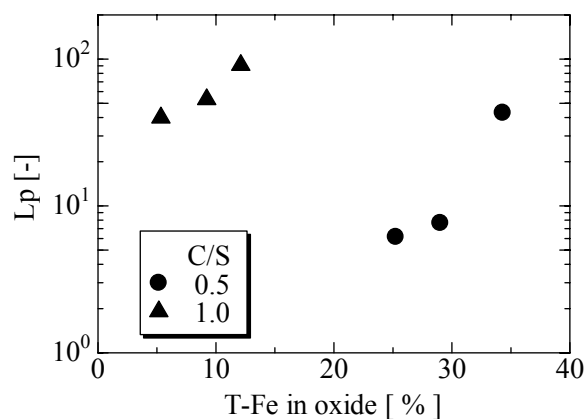


Fig.11 固体鉄-スラグ間のP分配におよぼす全Fe濃度の影響

## 5. まとめ

- 1) FactSAGE を用いた試算により水素利用により P を還元させずに鉄のみ還元できる可能性を示した。
- 2) Fe 試料を酸溶解後、MIBK で Fe 除去し、超音波ネブライザー仕様の ICP-AES で分析することで ICP-AES を用いた鉄中微量 P 分析に成功した。
- 3) 固体鉄-スラグ間の平衡 P 分配を測定した結果、塩基度 1.0 程度で P 濃度が十分低い鉄が得られることが判明した。

## 謝辞

本研究は、(財)JFE21 世紀財団 2008 年度技術研究助成の支援のもとで行った。ここに感謝の意を表す。

## References

- 1) L. C. Oertel and A. Costa e Silva: Calphad, 23/3-4(1999), pp.379-391
- 2) 北川融, 鐵と鋼: 88/8(2002), pp.430-443
- 3) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鐵と鋼, 70/14(1984), pp.1689-1696
- 4) Jeoungkiu IM, Kazuki MORITA and Nobuo SANO: ISIJ Int. Vol. 36 (1996), No. 5, pp. 517-521
- 5) 伊藤公久, 佐野信雄: 鐵と鋼, 69(1983)
- 6) K.BALAJIVA and P.VAJRAGUPTA: JISI, 155(1947), p.563.
- 7) H.Suito, Ryo Inoue, and Minoru Takada: Tetsu-to-Hagane, 67(1981), p.75.
- 8) G.W.Healy: JISI, 178(1952), p.664.